F 1103

KAT

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

(100)
2394

Revue de chimie

tome VI, 1961, n° 1

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

PRINTED IN RUMANIA

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS 1883

REVUE DE CHIMIE

TOME VI

1961

N° 1

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

COMITÉ DE RÉDACTION

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine, *rédacteur en chef*; I. G. MURGULESCU, R. RIPAN, membres de l'Académie de la République Populaire Roumaine ; E. ANGELESCU, CR. SIMIONESCU, CORIOLAN DRĂGULESCU, I. MATEI, C. MACAROVICI, D. ISĂCESCU, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

REVUE DE CHIMIE
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
JOURNAL OF CHEMISTRY
ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE

Tome VI, No 1 — 1961

SOMMAIRE
СОДЕРЖАНИЕ
CONTENTS
INHALT

Page

S. MALINOWSKI, H. JĘDRZEJEWSKA, S. BASIŃSKI et S. BENBENEK, Recherches sur les réactions aldoliques en phase gazeuse 5

I. G. MURGULESCU und ŞTEFANIA ZUCA, Über die innere Reibung des Kryoliths 21

I. G. MURGULESCU und S. STERNBERG, Über die Mischungswärme binärer geschmolzener Salzgemische 29

I. G. MURGULESCU and C. VOLANSCHI, Refractometric properties of binary mixtures of molten salts : $LiNO_3 + NaNO_3$ and $LiNO_3 + KNO_3$. 45

R. RIPAN, A. DUCA und A. MAGER, Papierchromatographische Untersuchung über das Verhalten der Wasserstoffionen der Silicowolframsäure . . . 51

R. CERNĂTESCU, MARGARETA PONI, M. PAPAFIL, M. BOSTAN, M. MOTĂŞ et I. ZAHARIA, Sels complexes de l'acide aurintricarbonique (4'.4''-dioxyfuxonetricarbonique) 57

Е. МАКОВСКИЙ и ОДЕТТ ЗАХАРИЯ, Действие пролина на аминокислоты и белки подсолнечника 67

Е. АНДЖЕЛЕСКУ и Г. ПОПЕСКУ, К вопросу о коллоидной химии систем: мыла-крезол-вода. XI. Вязкость растворов рицинолеата натрия в присутствии *о*-крезола и хлористого натрия. 73

GR. POPA, D. NEGOIU, C. LUCA and GH. BAIULESCU, Spectrophotometric study of the complex combination of Ga(III) with Quercitin 87

М. САВУЛ, В. АБАБЕЙ, К. БОТЕЗ и А. МОВИЛЯНУ, Исследования в связи с закономерностями геохимического распределения некоторых элементов и минералов в PHP 95

И. В. НИКОЛЕСКУ и А. ПОПЕСКУ, IV. Исследование электрических свойств никелевых и платиновых катализаторов, применяемых в процессе ароматизации углеводородов 115

D. CISMARU et M. VASS, Réactions solide-gaz. Cinétique de la réduction de l'oxyde de plomb par l'hydrogène 125

ВИКТОРИЯ АЛЕКСАНДРЕСКУ, Распад трибутирина и подсолнечного масла под действием липазы поджелудочной железы в присутствии желчной слизи 137

VICTOR GHEŢIE und LUCIA BUZILĂ, Die Blockierung der Bräunungsreaktion zum Studium der Eiweißstoffe aus dem Blattzellsaft. . . . 143

RÉDACTION: BUCAREST, 125, CALEA VICTORIEI

Page

EUGENIA SORU, D. TĂNĂSESCU et MARIA PARASCHIVESCU, Amino-acides intracellulaires libres et résistance du *Mycobacterium tuberculosis* BCG à la streptomycine, au PAS et à l'INH 153

S. OERIU, V. MOGA, L. BERTESCU, H. BENESCH, M. CRĂCEA et O. TEODORESCU, Recherches pour l'obtention de produits tuberculostatiques. Note II. Corrélations entre les propriétés chimiques, physico-chimiques, la structure et les propriétés biologiques de quelques produits obtenus à partir des résines de conifères 159

S. FIŞEL, H. FRANCHEVICI and GH. BĂLAN, Quantitative determination of tin through the chromatographic method on paper and on a cellulose column 175

RECHERCHES SUR LES RÉACTIONS ALDOLIQUES EN PHASE GAZEUSE

PAR

S. MALINOWSKI, H. JĘDRZEJEWSKA, S. BASIŃSKI
et S. BENBENEK

Académie Polonaise des Sciences, Varsovie

C'est un fait connu depuis longtemps que, dans un milieu aqueux, les molécules de l'aldéhyde acétique subissent une condensation en présence de bases et donnent naissance à l'hydroxy-aldéhyde ou aldol

$$CH_3CHO + CH_3CHO \xrightarrow{B} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2CHO$$

On sait aussi depuis longtemps que l'aldol perd très facilement sa molécule d'eau et se convertit en aldéhyde crotonique

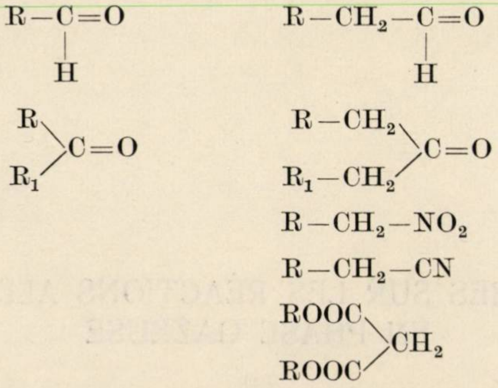
$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2CHO \longrightarrow CH_3-CH=CH-CHO$$

C'est en s'appuyant sur ce phénomène qu'on a donné le nom de réactions aldoliques aux réactions qui interviennent entre un composé renfermant le groupe carbonylique et un composé contenant l'hydrogène acide, mobile

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}=O + HR \longrightarrow \overset{|}{\underset{|}{C}}\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown R \end{matrix}$$

Les composés renfermant le groupe carbonylique susceptible de réaction aldolique sont les suivants : les aldéhydes, les cétones, les amides

des acides, les esters, les anhydrides des acides ; les composés contenant l'hydrogène acide peuvent être très variés



Dans tous ces composés, par suite de l'effet électrostatique du groupe fortement négatif ($-CO$, $-NO_2$, $-CN$, etc.), la combinaison $C-H$ est fortement polarisée, ce qui facilite l'élimination de l'hydrogène comme proton.

En ce qui concerne les réactions en phase liquide et, en particulier, dans les solutions aqueuses, leur étude est déjà très poussée. Ce sont les réactions de Claisen, de Perkin et de Knövenagel.

Le déroulement de ces réactions en phase gazeuse est moins connu. Nos recherches portaient sur les réactions suivantes :

a) $$HCHO+CH_3CHO \longrightarrow CH_2=CH-CHO+H_2O$$

$$HCHO+R-CH_2CHO \longrightarrow CH_2=\overset{R}{\overset{|}{C}}-CHO+H_2O$$

$$R=CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9.$$

b) $$CH_3CHO+CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH=CH-CHO+H_2O$$

$$HCHO+CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_2=CH-CO-CH_3+H_2O$$

$$HCHO+R-CH_2COCH_3 \longrightarrow CH_2=\overset{R}{\overset{|}{C}}-CO-CH_3+H_2O$$

$$R=CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7.$$

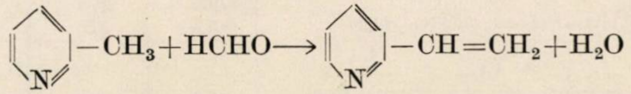
c) $$HCHO+CH_3CN \longrightarrow CH_2=CH-CN+H_2O$$

$$HCHO+R-CH_2CN \longrightarrow CH_2=\overset{R}{\overset{|}{C}}-CN+H_2O$$

$$R=CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_5H_{11}.$$

d) $HCHO + CH_3NO_2 \longrightarrow CO + CO_2 + NH_3 + NO_2 + NO + CH_3NH_2 +$
$+ \text{prod. cond.}$

$HCHO + R - CH_2NO_2 \longrightarrow CO + CO_2 + NH_3 + NO_2 + NO + CH_3NH_2 +$
$+ \text{prod. cond.}$

e)  *o*— *m*— *p*+

On a étudié les réactions en phaze gazeuse :

a) entre l'aldéhyde formique et chacun des aldéhydes suivants : l'aldéhyde acétique, propionique, butyrique, valérique, heptylique ;

b) entre deux molécules d'aldéhyde acétique ;
entre l'aldéhyde formique et successivement : l'acétone, la cétone méthyléthylique, la cétone méthylpropylique, la cétone méthylbutylique ;

c) entre l'aldéhyde formique et l'acétononitrile, le propionitrile, le butylnitrile et l'heptylnitrile ;

d) entre l'aldéhyde formique et successivement : le nitrométhane, le nitroéthane, le nitropropane, le nitrobutane ;

e) entre la picoline et l'aldéhyde formique.

Le passage des vapeurs des composants sur les catalyseurs solides, à surface bien développée et à caractère basique, conduit, dans la plupart des cas, à la formation de composés non saturés et d'eau. Le tableau 1 met en évidence les rendements maxima de ces composés.

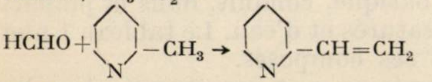
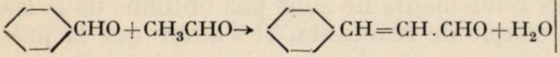
Il est à remarquer que ces rendements ne sont pas obtenus dans les mêmes conditions pour chaque couple de réactants. Il s'avère que la présence de la vapeur, qui agit comme un gaz inerte, n'a qu'une influence minime sur l'évolution de la réaction.

Seules les réactions intervenant entre les nitroparaffines inférieures et le formaldéhyde y font exception. Au cours de ces réactions l'oxydation a lieu aux dépens du groupe nitrique du formaldéhyde, qui se décompose en CO, CO_2 et H_2O ; ce groupe nitrique donne naissance à un groupe aminé ; les amines formées à partir du formaldéhyde donnent des substances polymérisées. La réaction entre les picolines et l'aldéhyde formique n'intervient qu'avec un isomère et encore avec un rendement très faible.

La technique des mesures effectuées était, en principe, la même dans tous les cas. Les substrats de la réaction étaient introduits, goutte à goutte, à une vitesse déterminée, dans un vaporisateur, d'où les vapeurs passaient dans un tube rempli de catalyseur. Les produits de la réaction étaient analysés après condensation, les gaz étaient recueillis à part et examinés au moyen des méthodes bien connues. On utilisait le formaldéhyde, soit sous forme de formaline commerciale à 30% environ, soit sous forme de paraformaldéhyde dissous dans l'autre réactant ou bien sous forme de vapeur de formaldéhyde introduite séparément dans le tube catalytique.

L'étude de ces réactions portait sur la corrélation entre le taux de conversion et les paramètres tels que la température, ainsi que sur les

Tableau 1

Réaction	Conversion	Temp.°C	Catalyseur
$HCHO+CH_3CHO \rightarrow CH_2=CH-CHO+H_2O$	62	300	$CsOH$ (1 %)
	56	225	K_2TiO_3(7 %)
	29,7	275	
$HCHO+CH_3CH_2CHO \rightarrow CH_2=C(CH_3)-CHO+H_2O$	45,6	275	
$HCHO+CH_3CH_2CH_2CHO \rightarrow CH_2=C(C_2H_5)-CHO+H_2O$	49,2	275	Na_2O 3,18SiO_2
$HCHO+CH_3(CH_2)_3CHO \rightarrow CH_2=C(C_3H_7)-CHO+H_2O$	59	275	
$CH_3CHO+CH_3CHO \rightarrow CH_3.CH=CH.CHO+H_2O$			
$HCHO+CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2=CH.CO.CH_3+H_2O$	39,1	300	Rb (1 %)
$HCHO+CH_3CH_2COCH_3 \rightarrow CH_2=C(C_3H)-CO.CH_3+H_2O$	30,5	280	Gel A
$HCHO+CH_3(CH_2)_2COCH_3 \rightarrow CH_3=C(C_2H_5)-CO.CH_3+H_2O$	23	260	Gel A
$HCHO+CH_3CN \rightarrow CH_2=CH-CN+H_2O$	23,2	500	Gel A
$HCHO+CH_3NO_2 \rightarrow$	—		
	2 %	350	Gel A
	34	350	Gel A

conditions du passage des gaz sur le catalyseur, sur le genre du catalyseur, etc. Pour étudier les catalyseurs, on a choisi comme réaction-test la réaction entre l'aldéhyde acétique et l'aldéhyde formique

$$CH_3CHO+HCHO \longrightarrow CH_2=CH-CHO+H_2O$$

En phase liquide, cette réaction conduit, comme on le sait, à la formation de pentaérythrite ; le schéma actuellement adopté pour cette réaction est le suivant :

$$CH_3CHO+3HCHO \xrightarrow{Ca(OH)_2} (HO-CH_2)_3C-CHO \xrightarrow{HCHO} (HO-CH_2)_3C-CH_2OH$$

Il nous a paru intéressant d'étudier si l'on pouvait poursuivre cette réaction par étapes. Les essais entrepris pour obtenir un composé formé par l'union du groupe hydroxyméthylique avec la molécule d'aldéhyde acétique ont échoué

$$CH_3CHO+HCHO \longrightarrow HOCH_2-CH_2-CHO \longrightarrow CH_2=CH-CHO$$

Nous n'avons pas réussi non plus à obtenir de l'aldéhyde hydroxy-propionique. Ce ne sont que des produits supérieurs de polymérisation qui se forment.

En phase gazeuse, on obtient, avec des catalyseurs solides, de l'acroléine, avec un rendement de 70 % ; les réactions secondaires interviennent à un degré minime. Les autres réactions se déroulent aussi d'une manière

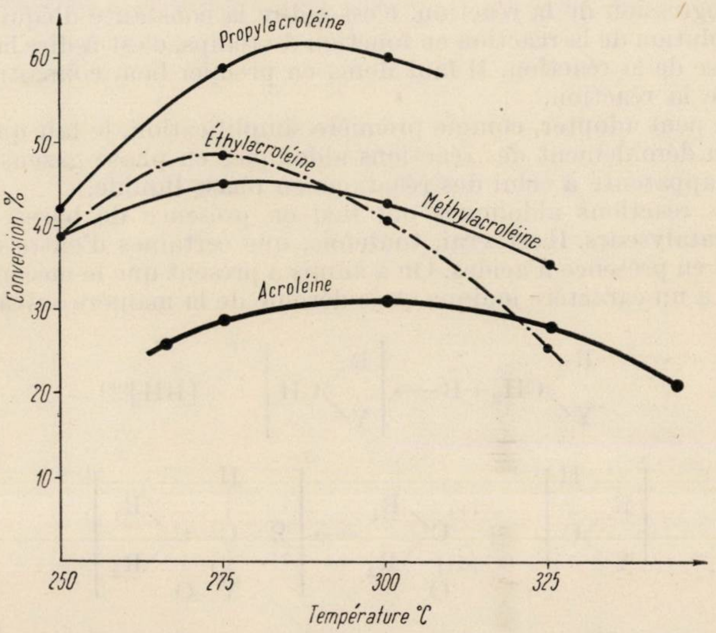


Fig. 1

analogue ; leurs rendements sont variés, et il est admis que leur trait commun est « l'évolution pure de la réaction » ; les produits secondaires se forment en quantité négligeable.

Le graphique de la figure 1 présente une courbe-type de la dépendance du taux de conversion par rapport à la température, concernant la réaction entre l'aldéhyde formique et les aldéhydes : acétique, propionique, butyrique et valérique.

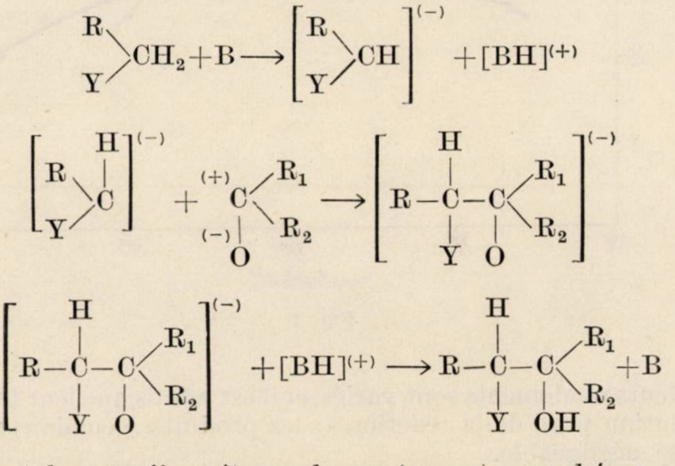
La méthode employée pour poursuivre les réactions aldoliques en phase gazeuse a, grâce à sa simplicité et à son rendement considérable, une grande valeur pratique pour l'industrie. Elle présente un intérêt spécial pour l'obtention de monomères.

En ce qui concerne les systèmes chimiques, il est difficile, et quelquefois même impossible, de traduire par une formule mathématique les relations entre les différents paramètres de la réaction. Un rôle important y incombe aux processus complexes qui interviennent à l'interface des phases et que l'on ne prend pas souvent en considération. Toutefois, l'appli-

cation d'une série de simplifications et de postulats théoriques permet d'encadrer le processus dynamique dans des lois et des équations mathématiques. Les réactions plus simples, comme la réaction d'hydrogénation par exemple, sont déjà mieux connues. Nous avons essayé de donner une interprétation théorique des réactions aldoliques. Ces considérations théoriques ont un double aspect, notamment un aspect thermodynamique et un aspect cinétique ; il est indispensable de connaître le degré le plus élevé de la progression de la réaction, c'est-à-dire la constante d'équilibre, ainsi que l'évolution de la réaction en fonction du temps, c'est-à-dire la constante de vitesse de la réaction. Il faut donc, en premier lieu, connaître le mécanisme de la réaction.

On peut adopter, comme première simplification, le fait que le mécanisme du déroulement des réactions aldoliques en phase gazeuse est similaire ou apparenté à celui des réactions en phase liquide.

Les réactions aldoliques ont lieu en présence de bases employées comme catalyseurs. Il est vrai, toutefois, que certaines d'entre elles interviennent en présence d'acides. On a admis à présent que le mécanisme de la réaction a un caractère ionique et se déroule de la manière suivante :



(1)

(2)

(3)

Pendant la première étape, le proton est arraché au groupe méthylénique et s'associe à la base B en formant l'acide conjugué $BH^{(+)}$.

Au cours de la seconde étape, l'anion de carbonium $[-CH]^{(-)}$ s'unit au carbone carbonylique qui a une charge positive par suite de la forte polarisation du groupe carbonylique ($C = 0 = 2{,}5 + 3{,}0$ B). Pendant la troisième étape, le proton de l'acide conjugué $BH^{(+)}$ s'associe à l'anion composé, en donnant un composé avec le groupe hydroxylique. En même temps, la base B se régénère. Très souvent, la réaction de déshydratation continue et donne un composé non saturé.

D'après l'équation 1, on peut conclure que la formation de l'anion de carbonium $[-CH]^{(-)}$ dépend non seulement de l'acidité du groupe méthylénique, donc de la structure de la molécule $-CH_2$, mais aussi de la force de la base B.

Comme il résulte de l'équation 2, cela dépend de la polarisation du groupe carbonylique.

On peut admettre que, lors de l'emploi de paramètres comparables, les rendements de la réaction ainsi que sa durée sont directement proportionnels :

a) à la force de la base utilisée en tant que catalyseur de la réaction ;
b) à l'acidité de l'hydrogène dans le groupe méthylénique.

FORCE DE LA BASE

La première étape de la réaction et notamment l'ionisation sous l'influence de la base du composé renfermant l'hydrogène « acide » constitue l'étape cinétique qui détermine la vitesse (relative) de tout le processus. C'est la connaissance de la constante d'équilibre K_1 de la réaction 1 qui constitue la base des calculs. On peut la calculer ou la déterminer par voie expérimentale. Actuellement, de nombreux faits indiquent que, pour la réaction d'ionisation, il existe une interruption de proportionnalité entre K_1 (la constante d'équilibre) et K (la constante de vitesse de la réaction).

Si

K_1 — constante d'équilibre de la réaction 1,
K_y — constante de dissociation du CH_2,
K_B — constante de dissociation de la base B, alors, pour la réaction 1

$$\underset{\displaystyle \mathrm{Y}}{\overset{|}{\mathrm{R-CH_2}}} + \mathrm{B} \longrightarrow \left[\underset{\displaystyle \mathrm{Y}}{\overset{|}{\mathrm{R-CH}}}\right]^{(-)} + \mathrm{BH}^{(+)},$$

la constante d'équilibre $K_1 = \dfrac{[\mathrm{R-\bar{C}H-Y}]\cdot[\mathrm{BH^+}]}{[\mathrm{R-CH_2-Y}]\cdot[\mathrm{B}]}$, multipliée et divisée par $[\mathrm{H^+}]$, donne

$$K_1 = \frac{[\mathrm{R-\bar{C}H-Y}]\cdot[\mathrm{BH^+}]\cdot[\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{R-CH_2-Y}]\cdot[\mathrm{B}]\cdot[\mathrm{H^+}]},$$

étant donné que la constante de dissociation de B, $K_B = \dfrac{[\mathrm{BH^+}]}{[\mathrm{B}]\cdot[\mathrm{H^+}]}$ et la constante de dissociation de CH_2, $K_y = \dfrac{[\mathrm{R-\bar{C}H-Y}]\cdot[\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{R-CH_2-Y}]}$; la constante d'équilibre de l'étape cinétique limitant K_1 est le produit de K_y et de K_B. Lors de l'emploi de la même base B, donc lorsque K_B est une constante, la vitesse de la réaction est directement proportionnelle à K_y et dépend de la structure de la molécule. Si les deux substances prenant part à la réaction sont les mêmes, donc si $K_y = \text{const}$, la vitesse de la réaction dépend de K_B, donc de la force de la base.

Comme nous l'avons constaté, ce principe se rapporte aussi aux systèmes dynamiques. Nous avons étudié le déroulement de deux réactions aldoliques en présence de catalyseurs solides de différente alcalinité :

$$a)\ CH_3CHO + HCHO \longrightarrow CH_2{=}CH-CHO + H_2O,$$

$$b)\ CH_3COCH_3 + HCHO \longrightarrow CH_2{=}CH-CO-CH_3 + H_2O,$$

— celui de la condensation de l'aldéhyde acétique et de l'aldéhyde formique en acroléine (réaction *a*) et celui de la condensation de l'acétone avec de l'aldéhyde formique en méthyl-vinylcétone (réaction *b*).

Comme catalyseurs, on a étudié :

a) les silicagels saturés successivement d'hydroxyde de sodium, de potassium, de rubidium, de césium. C'est dans cet ordre qu'augmente, comme on le sait, la basicité des hydroxydes. Comme il s'ensuit du relevé, le taux de conversion, pour les catalyseurs employés dans cet ordre, croît aussi (si les autres paramètres de la réaction restent inchangés).

Comme on le sait, la basicité des hydroxydes est directement proportionnelle au volume atomique de l'élément alcalin. Dans le tableau 2 nous avons essayé de mettre en évidence la corrélation entre la basicité du catalyseur et la conversion.

Tableau 2

Réaction $CH_3CHO + HCHO \longrightarrow CH_2{=}CH-CHO + H_2O$

Hydroxyde	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
% Conversion	27	41	49	62

Réaction $CH_3COCH_3 + HCHO \longrightarrow CH_2{=}CH-CO-CH_3 + H_2O$

% Conversion	29	29	39	

Il est à remarquer que la proportionnalité est moins nette pour la réaction *b*.

Nous avons aussi étudié les catalyseurs composés de silicagel neutre, saturé par différentes quantités de NaOH (fig. 2). On peut admettre que, dans une certaine mesure, la basicité dépend de la quantité de NaOH déposée sur le gel.

Le déroulement des réactions aldoliques en phase gazeuse avec des catalyseurs solides met en évidence un curieux phénomène. On obtient le taux de conversion maximum en quelques heures ou en plus de 10 heures, à partir du moment où l'on a commencé la réaction avec un nouveau catalyseur. Sur le graphique de la figure 3, illustrant la dépendance du taux de conversion de la température des deux réactions, on voit nettement qu'après une heure de travail le rendement est restreint et qu'il n'atteint une valeur constante qu'au bout de 8 à 12 heures de travail. L'allure de ces

courbes est très caractéristique pour les réactions qui présentent une période d'induction. On a l'impression que ce n'est que pendant cette période inductive que le catalyseur acquiert l'activité voulue. L'examen direct

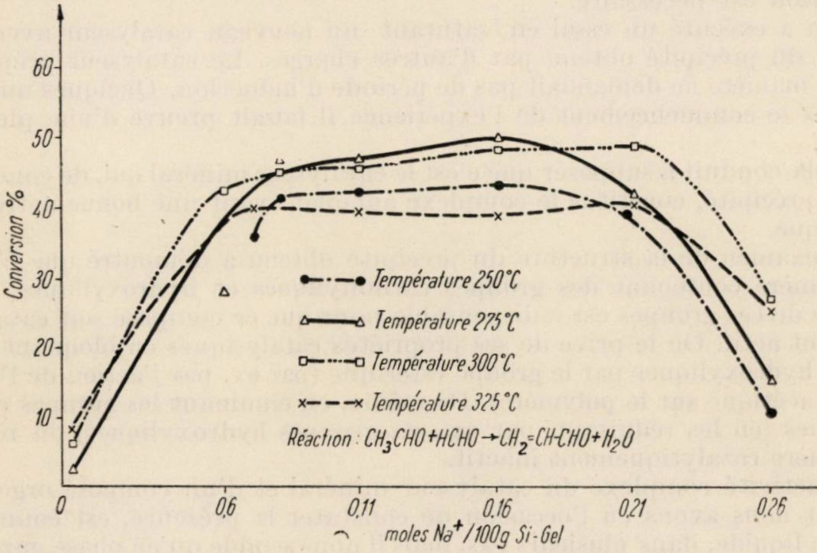


Fig. 2

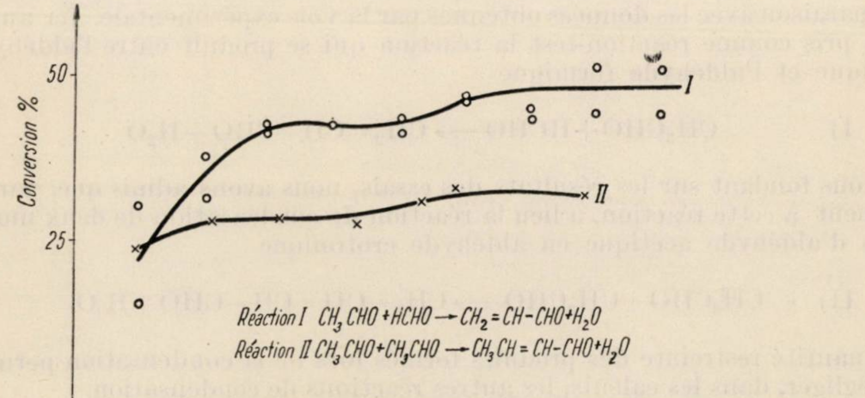


Fig. 3

permet de remarquer que le catalyseur, blanc au début, se couvre, après 6—10 heures, d'un dépôt brun qui peut en être extrait au moyen de solvants organiques ; après l'évaporation des solvants, il reste un précipité brun et dur.

Si l'on examine maintenant l'activité d'un catalyseur qui a subi l'extraction, on constate qu'il est aussi peu actif qu'un catalyseur frais. Pour lui faire atteindre le maximum d'efficacité, une nouvelle période d'induction est nécessaire.

On a exécuté un essai en saturant un nouveau catalyseur avec la solution du précipité obtenu par d'autres charges. Le catalyseur préparé de cette manière ne demandait pas de période d'induction. Quelques minutes après le commencement de l'expérience il faisait preuve d'une pleine activité.

Cela conduit à supposer que c'est le catalyseur minéral qui, de concert avec ce précipité, constitue le complexe adéquat ayant une bonne activité catalytique.

L'examen de la structure du précipité obtenu a démontré que c'est un polymère contenant des groupes carbonyliques et hydroxyliques. La présence de ces groupes est indispensable pour que ce composé soit catalytiquement actif. On le prive de ses propriétés catalytiques en bloquant les groupes hydroxyliques par le groupe estérique (par ex. par l'action de l'anhydride acétique sur le polymère). De même, en éliminant les groupes carbonyliques (en les réduisant, par ex., en groupes hydroxyliques) on rend le polymère catalytiquement inactif.

L'activité complexe du catalyseur minéral et d'un composé organique dont nous avons eu l'occasion de constater la présence, est connue, en phase liquide, dans plusieurs cas, mais il nous semble qu'en phase gazeuse elle a été observée pour la première fois. Nos considérations théoriques ultérieures concernent les états d'équilibre des réactions aldoliques et leur comparaison avec les données obtenues par la voie expérimentale. Ici aussi, on a pris comme réaction-test la réaction qui se produit entre l'aldéhyde acétique et l'aldéhyde formique

$$\text{I)} \qquad CH_3CHO + HCHO \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O \ .$$

En nous fondant sur les résultats des essais, nous avons admis que, parallèlement à cette réaction, a lieu la réaction de condensation de deux molécules d'aldéhyde acétique en aldéhyde crotonique

$$\text{II)} \qquad CH_3CHO + CH_3CHO \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO + H_2O$$

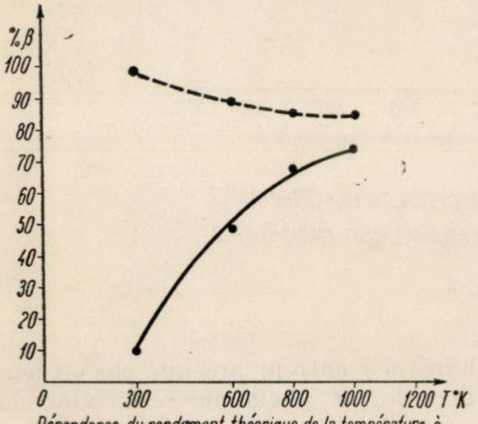
La quantité restreinte des produits formés lors de la condensation permet de négliger, dans les calculs, les autres réactions de condensation.

Le tableau 3 et les figures 4, 5 et 6 présentent les constantes d'équilibre chimique, calculées pour différentes températures, ainsi que les constantes du rendement théorique pour l'état d'équilibre de la réaction qui intervient entre des réactants purs et de la réaction qui se déroule en présence de vapeur d'eau.

On constate que la réaction I qui intervient à de basses températures a un rendement considérable, tandis que la réaction II ne se produit presque pas. La différence entre les rendements est encore plus grande en présence de vapeur d'eau. La comparaison des calculs obtenus théoriquement

Tableau 3

Réaction		Constante d'équilibre K			
	T°K	300	600	800	1000
	°C	27	327	527	727
I		1640	98,6	43,7	34,7
II		0,018	1,02	5,24	7,38
Produit du rendement théorique pour l'état d'équilibre					
Acroléine		0,99	0,90	0,86	0,85
Ald. crotonique		0,10	0,49	0,68	0,73
Rendements théoriques pour l'état d'équilibre en présence de vapeur d'eau					
Acroléine		0,94	0,79	0,77	0,74
Ald. crotonique		0,05	0,25	0,39	0,45

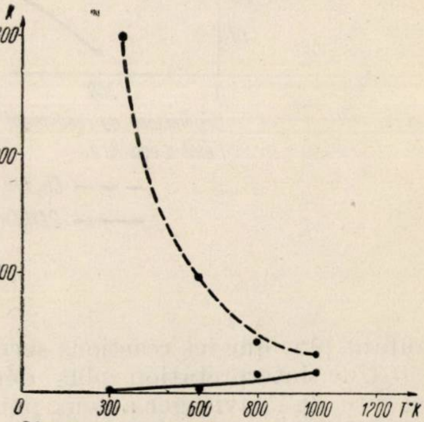


Dépendance du rendement théorique de la température à l'état d'équilibre

--- $CH_3CHO + HCHO \rightleftharpoons CH_2{=}CHCHO + H_2O$

—— $CH_3CHO + CH_3CHO \rightleftharpoons CH_3CH{=}CHCHO + H_2O$

Fig. 4



Dépendance de l'équilibre chimique constant de la température

--- $CH_3CHO + HCHO \rightleftharpoons CH_2{=}CHCHO + H_2O$

—— $CH_3CHO + CH_3CHO \rightleftharpoons CH_3CH{=}CHCHO + H_2O$

Fig. 5

et des résultats acquis par la voie expérimentale mène aux conclusions suivantes :

Les rendements maxima de l'acroléine dépendent des catalyseurs employés et varient dans les limites de 5 à 57%. On obtient ces maxima à différentes températures (225—300° C), selon le catalyseur utilisé. Il faut souligner que les rendements supérieurs sont obtenus à des températures

plus basses, ce qui confirme les prévisions théoriques. Le rendement prévu théoriquement pour l'acroléine, à la température de 225°C, est de 83 %, si l'on prend en considération la vapeur d'eau, tandis que le rendement obtenu par la voie expérimentale est de 57 %, c'est-à-dire environ 68 % du rendement théorique à l'état d'équilibre.

Cela prouve que la réaction n'atteint pas l'état d'équilibre et que, par conséquent, ses possibilités sont plus grandes que les résultats obtenus,

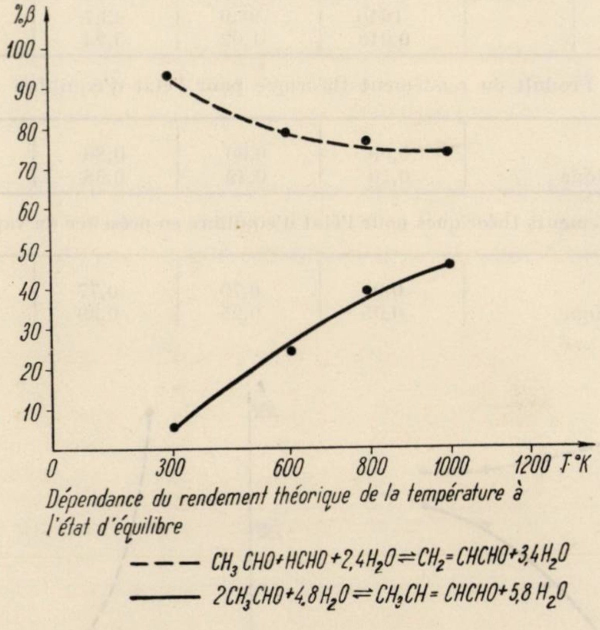


Fig. 6

d'autant plus que les réactions secondaires n'y entrent presque pas en jeu.

Une interprétation plus détaillée de ce phénomène entraîne la nécessité de l'envisager à deux points de vue.

Premièrement, en comparant les courbes du rendement théorique et du rendement obtenu par la voie expérimentale, en fonction de la température, nous voyons que, pratiquement, à des températures peu élevées, la réaction ne se produit pas. Les rendements en acroléine sont très restreints, ils augmentent avec la température. A une certaine température, qui varie selon le catalyseur employé, la courbe du rendement atteint son maximum, puis elle fléchit et le rendement en acroléine diminue.

On remarque ici une apparente contradiction avec la courbe du rendement théorique dont le tracé diffère sensiblement de celui de la courbe déterminée expérimentalement.

La courbe du rendement théorique est une courbe limite qui indique les rendements qui pourraient être obtenus, si la réaction se déroulait

seulement d'après l'équation I en atteignant l'état d'équilibre à chaque température.

En pratique, l'élément décisif, c'est la rapidité de la réaction.

A de basses températures, le processus est inhibé. La rapidité de la réaction est si restreinte que, pratiquement, elle n'intervient pas du tout. La hausse de la température provoque l'accélération du processus. A une certaine température, la barrière énergétique d'autres réactions, pouvant avoir lieu dans le système donné, est franchie et les processus secondaires commencent à influer sur le rendement du produit principal. Après avoir atteint sa valeur maximum, le rendement en acroléine diminue.

La diminution du rendement réel d'acroléine, après franchissement de la valeur maximum, peut être déterminée, en premier lieu, par deux facteurs : la diminution du rendement théorique à l'état d'équilibre et l'augmentation du rendement des produits secondaires.

Deuxièmement, dans le cas des réactions réversibles, à mesure que l'on approche de l'état d'équilibre, les vitesses des processus intervenant dans deux sens contraires tendent à s'égaliser. La vitesse de notre processus est une vitesse résultante $W = W_1 - W_2$. Au voisinage de l'état d'équilibre, cette différence deviendra très petite, le processus se déroulera donc très lentement.

Dans le système dynamique, l'état d'équilibre ne peut pas être toujours atteint. Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur entrent en réaction ; cela fait donc supposer que l'accroissement de la durée de contact des réactants avec le catalyseur pourrait augmenter le rendement en rapprochant le processus de l'état d'équilibre. En pratique, on peut l'atteindre en augmentant la longueur du lit de catalyseur.

Le graphique de la figure 7 illustre la dépendance du rendement en acroléine de la longueur du lit de catalyseur, pour différentes vitesses de passage des gaz. Comme on le voit d'après le graphique, le rendement augmente le plus pour un lit de 21,5 cm de longueur. L'accroissement de la longueur du lit de catalyseur jusqu'à 42,5 et ensuite jusqu'à 64 et 72 cm n'a presque plus d'influence sur l'augmentation du rendement ; dans certains cas, on remarque même une diminution du rendement. Pour des vitesses de passage plus grandes, la longueur « active » atteint 41,5 cm, le reste ne travaille presque pas.

Il s'ensuit des données expérimentales obtenues que, non seulement pour la réaction de la formation de l'acroléine, mais aussi pour d'autres réactions de condensation ainsi que pour les diverses réactions de déshydrogénation et de disproportionnalisation, les concentrations des gaz réagissant pendant le passage sur le catalyseur subissent une diminution constante jusqu'au moment où elles atteignent les valeurs limites ; alors la réaction ne se produit plus, pratiquement. Il existe pour cet état une certaine longueur caractéristique du lit de catalyseur (A_{max}). Le prolongement du lit de catalyseur au-delà de cette longueur n'aura pas d'influence sur le rendement du catalyseur. La longueur de A_{max} est plus petite pour les catalyseurs plus actifs que pour les catalyseurs moins actifs, et cela doit servir de base à la mesure de l'activité du catalyseur, conjointement avec le rendement maximum obtenu au point A_{max}.

Dans la figure 8 est représentée la relation entre la longueur du lit de catalyseur (A) et la concentration des produits (C) pour deux catalyseurs différents, A et B.

Jusqu'à présent, on ne prêtait pas attention à l'existence de cette grandeur et tous les calculs avaient pour base l'hypothèse de la propor-

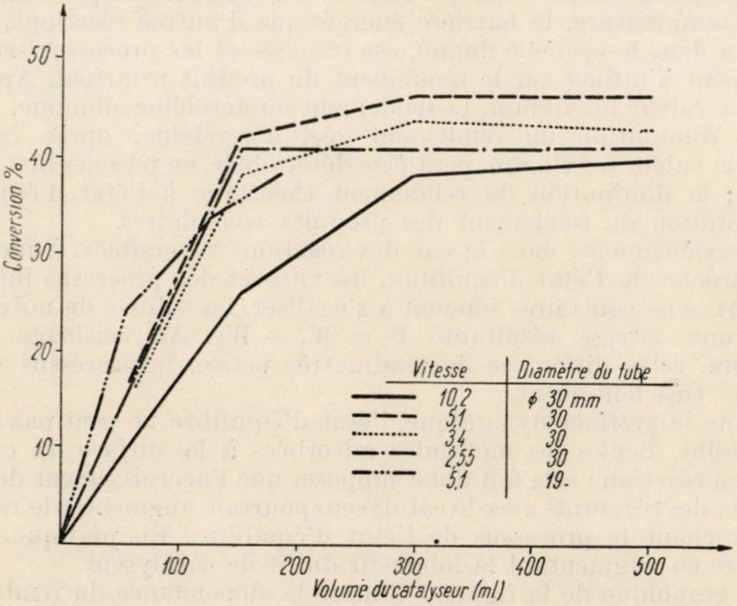


Fig. 7

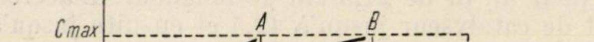


Fig. 8

tionnalité directe entre le rendement de la réaction et le volume du catalyseur, sans éliminer les parties ne prenant pas part à la réaction.

Les calculs menés de cette manière conduisent à des relations apparentes résultant des conditions techniques dans lesquelles ont été effectuées les mesures et non de la caractéristique physique du processus.

Si, par exemple, nous effectuons des mesures avec les catalyseurs A et B ayant un lit de longueur N, d'après les calculs mentionnés ci-dessus,

il faudrait considérer les deux catalyseurs comme également actifs, puisque, lorsqu'ils ont la même longueur, donc le même volume, ils donnent les mêmes quantités de produit final. En réalité, c'est le catalyseur A qui est plus actif.

Si nous effectuons les mesures avec le catalyseur A, ayant des longueurs de lit N et $M = 2N$, et si nous calculons les vitesses moyennes de la réaction pour les deux cas d'après la formule :

$$v_m = \frac{\text{quantité de produit obtenu}}{\text{volume du catalyseur} \times \text{temps}},$$

on constate que (si les autres paramètres restent inchangés) la vitesse de la réaction et l'activité du catalyseur sont deux fois plus petites pour la longueur N que pour la longueur M. En réalité, ni la vitesse de la réaction, ni l'activité du catalyseur n'ont subi de changement.

De même, les paramètres généralement appliqués aux systèmes continus, telles que la vitesse d'introduction, la durée de contact de la substance avec le catalyseur et la vitesse spatiale, n'expriment que des relations fortuites, étant donné qu'ils sont mesurés d'après la formule citée ci-dessus.

L'examen du tracé de la courbe du rendement et la détermination de $L_{\max}$ peuvent contribuer à la résolution des difficultés liées à la réalisation des processus catalytiques, dans les systèmes continus, à une échelle plus grande, étant donné qu'ils nous procurent une image relativement exacte des changements physiques et chimiques qui ont lieu sur le catalyseur.

Outre la valeur $L_{\max}$, il existe aussi la valeur $C_{\max}$. L'obtention de cette valeur dans les réactions catalytiques ne correspond pas nécessairement à l'établissement de l'état d'équilibre de concentration, mais elle peut aussi être liée à la baisse de l'adsorption active. Il se peut que, dans le cas de catalyseurs plus actifs, non seulement $L_{\max}$ diminue, mais qu'il y ait un accroissement de $C_{\max}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. ST. MALINOWSKI, H. JĘDRZEJEWSKA, ST. BASIŃSKI, Z. LIPSKI, J. MOSZCZEŃSKA, Roczniki Chem., **30**, 1129 (1956).
2. ST. MALINOWSKI, H. JĘDRZEJEWSKA, ST. BASIŃSKI, Z. LIPSKI, Roczniki Chem., **32**, 203 (1958).
3. ST. MALINOWSKI, ST. BASIŃSKI, M. OLSZEWSKA, H. ZIELENIEWSKA, Roczniki Chem., **31**, 123 (1957).
4. ST. MALINOWSKI, ST. BENBENEK, J. PASYNKIEWICZ, E. WOJCIECHOWSKA, Roczniki Chem., **32**, 1087 (1958).
5. H. JĘDRZEJEWSKA, ST. MALINOWSKI, ST. PRZYBYSZ, Roczniki Chem., **33**, 965 (1959).
6. H. JABŁCZYŃSKA-JĘDRZEJEWSKA, Roczniki Chem., **33**, 261 (1959).

ÜBER DIE INNERE REIBUNG DES KRYOLITHS

VON

I. G. MURGULESCU

MITGLIED DER AKADEMIE DER RUMÄNISCHEN VOLKSREPUBLIK

und ŞTEFANIA ZUCA

Bedingt durch die Entwicklung der elektrometallurgischen Aluminiumindustrie sind in der Fachliteratur zahlreiche Studien über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des binären Systems $AlF_3 + NaF$ in geschmolzenem Zustand erschienen. Dieses System wird als Elektrolyt in den Abscheidebädern des Aluminiums in Gegenwart verschiedener Zusätze verwendet.

Die Studien über die Zähigkeit dieser Systeme sind mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, wodurch einerseits die relativ geringe Anzahl solcher Untersuchungen und andererseits der Mangel an Genauigkeit und Übereinstimmung der gefundenen Werte zu erklären sind . So z.B. sind für die Zähigkeit des Kryoliths in dem Handbuch von A. Abramow und Mitarbeiter [1] Werte angegeben, die Unterschiede bis zu 200% aufweisen.

In seinem Werk [2] gibt W. P. Maschowetz die Werte von W. M. Berenblit wieder, der unter Verwendung der Drehschwingungspendelmethode, bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des Systems $AlF_3 + NaF$ für Kryolith bei 1000°C eine Zähigkeit von 4,7 cP. erhalten hat. Um das Trägheitsmoment des Pendels zu erhöhen, hat der Verfasser dem aufgehängten System ein Zusatzgewicht hinzugefügt, wodurch eine langsamere Dämpfung der Pendelschwingungen erreicht wird. Demzufolge hat das logarithmische Dekrement einen kleinen absoluten Wert (0,001105 für Wasser, 0,000728 für Azeton). Das logarithmische Dekrement in Luft ist derselben Größenordnung (0,000556), woraus hervorgeht, daß es fast vollständig von der Luftreibung des Zusatzgewichtes bestimmt ist. Wird bei hohen Temperaturen gearbeitet, so befindet sich dieses Gewicht innerhalb des Ofens, so daß bei Erhöhung der Temperatur ein starkes Anwachsen des logarithmischen Dekrements in der Luft zu erwarten ist,

da bei Anwachsen der Luftzähigkeit auch die Reibung bedeutender wird. Obengenannter Forscher vernachlässigt diese Tatsache auch dann, wenn er die Korrektion des logarithmischen Dekrements für 900—1100°C vornimmt, indem er in die Berechnungen den Wert des Dekrements für Zimmertemperatur einführt, obwohl die Luftzähigkeit zwischen 900—1100°C 2—3 mal größer als bei Zimmertemperatur ist. Folglich war die vom Verfasser zur Berechnung der Zähigkeit verwendete Differenz $\delta_1 - \delta_2$ viel größer als in Wirklichkeit und der erhaltene Wert der Zähigkeit viel größer als der tatsächliche Wert.

A. Vaina [3] gibt in seinen Untersuchungen über die Zähigkeit der Gemische von Kryolith mit Natrium-, Aluminium- und Calciumfluoriden unter Zusatz von Aluminiumoxyd für Kryolith bei 1000°C einen Wert von 6,8 cP. an, der um 44% größer als der oben erwähnte ist.

Der genannte Verfasser wendet eine Arbeitsmethode an, welche anscheinend die Möglichkeit bietet, die Zähigkeit qualitativ zu berechnen.

Das suspendierte System des Viskosimeters, welches auf dem Prinzip der Torsionswaage beruht, besteht aus einem Rotor, der in das zähe Mittel bis zur Höhe eines Kontrollringes von gleichem Durchmesser eintaucht. Die Eichung des Gerätes erfolgt in Glyzerinlösungen von verschiedenen Zähigkeiten und besteht in der Aufstellung einer Kurve für die Abhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten von der Zähigkeit des Glyzerins. Diese Kurve dient zur Zähigkeitsbestimmung der Schmelzen, für welche der Dämpfungskoeffizient experimentell bestimmt werden soll. Um die Dichtedifferenzen zwischen Glyzerin und den untersuchten geschmolzenen Salzen zu korrigieren, führt der genannte Verfasser in das suspendierte System eine Kompensationsscheibe ein. Der Zweck dieser Scheibe ist in der Arbeit nicht angeführt, doch führt sie wahrscheinlich zum Anwachsen des Trägheitsmoments und zur Verringerung des Dämpfungskoeffizienten. Bei Verwendung solcher Mittel kann der Einfluß der Schmelzedichte auf den Reibungskoeffizienten nur annähernd erkannt werden. Außerdem greifen noch eine Reihe von Faktoren ein, welche fehlerhafte Ergebnisse zur Folge haben. So z.B. führt die Verwendung eines Stahlrotors, der stark angegriffen wird, und eines Graphittiegels, welcher durch seine Verbrennung die Schmelze mit Kohleteilchen verunreinigt, zu erhöhten Werten der Zähigkeit. Auch bewirkt der Kontrollring in der oberen Schicht der Schmelze, daß der erhaltene Dämpfungskoeffizient größer als in Wirklichkeit ist, da, wie aus Literaturangaben hervorgeht, die Dämpfung der Pendelschwingungen in der oberen Flüssigkeitsschicht viel größer als im Innern der Flüssigkeit ist. A. Abramow und Mitarbeiter [1], welche eine vollständige Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des Systems AlF_3+NaF vorgenommen haben, geben für Kryolith Werte an, deren Extrapolierung eine Zähigkeit von 2,79 cP. bei 1000°C ergibt. Die Verfasser verwendeten auch eine auf dem Prinzip des Drehschwingungspendels beruhende Methode. Da die Berechnung der Zähigkeit nach der Gleichung von Verschafelt eine Reihe von schwierigen Rechnungen erfordert, schlagen die Verfasser eine vereinfachte Methode vor, nach welcher die Kurven für die Zähigkeit- und Dichteabhängigkeit des logarithmischen Dekrements leichter erhalten werden. Aus diesen

graphischen Darstellungen kann die Zähigkeit der untersuchten Flüssigkeit in einfacher Weise durch Messung des logarithmischen Zähigkeits- und Dichtedekrementes entnommen werden. Auf Grund dieser graphischen Darstellungen ([1] S.116, Bild 52) erhalten die Autoren für geschmolzenes KNO_3, $NaNO_3$, NaCl Werte, die im Vergleich zu denen von Dantuna [4] eine Fehlergrenze von $\pm 3\,\%$ nicht überschreiten, und für Kryolith Werte, die mit den in dieser Arbeit erhaltenen gut übereinstimmen (die Fehler überschreiten $\pm 1{,}5\,\%$ nicht), wie aus dem weiter unten gegebenen Bild 1 hervorgeht. Als wir aber versuchten, die Berechnungen auf Grund der in der Arbeit angegebenen Pendelkonstanten zu wiederholen, erhielten wir flachere Kurven als auf S.52, die zu viel kleineren Zähigkeitswerten führen als die Verfasser angeben. Ebenso haben wir festgestellt, daß in allen Fällen, wo Ergebnisse der Verfasser zur Verfügung standen, die die Berechnung der Zähigkeit nach der Gleichung von Verschafelt ermöglichten (es handelt sich um: Wasser, Benzol, Nitrobenzol, Anilin, Schwefelsäurelösungen, geschmolzenes KNO_3, $NaNO_3$ und NaCl), Werte erhalten werden, die mit den von den Verfassern angegebenen nicht übereinstimmen.

In vorliegender Arbeit haben wir uns vorgenommen, die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des Kryoliths zu untersuchen und den absoluten Wert der Kryolithzähigkeit festzulegen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Das in dieser Arbeit verwendete Viskosimeter beruht auf dem Prinzip des Drehschwingungspendels. Die experimentelle Anordnung und die Arbeitsmethode sind in einer vorhergehenden Arbeit beschrieben worden [5]. Nach der Gleichung von Verschafelt ergibt sich für eine Kugel vom Durchmesser R und einem Trägheitsmoment I, welche in einem unendlichen Fluidum mit der Periode T schwingt, ein ungefährer Wert der Zähigkeit nach der Gleichung

$$\sqrt{\eta} = \frac{3}{2} \cdot \frac{(T-T_0)I}{T_0^2 R^4} \sqrt{\frac{T}{\pi d}} \qquad (1)$$

wo T_0 die Schwingungsperiode des Systems in Luft, und d die Dichte des Dämpfungsmittels darstellen. Unter Verwendung dieses Zähigkeitswertes können die Konstanten

$$b = \sqrt{\frac{\pi d}{\eta T}} \quad \text{und} \quad P = \frac{bR+1}{(bR+1)^2 + b^2R^2}$$

berechnet werden, welche in die Gleichung

$$(2+P)\eta + R\sqrt{\frac{\pi d}{T}}\sqrt{\eta} - \frac{3}{4} \cdot \frac{\delta I}{T_0 \pi R^3} = 0 \qquad (2)$$

eingeführt werden, woraus sich der genaue Wert der Zähigkeit bestimmen läßt. δ ist das für jedwelche Reibungswirkungen korrigierte logarithmische Dekrement, außer denen, die auf den Einfluß des zähen Fluidums auf die Schwingung der Kugel zurückzuführen sind.

Wird experimentell T und δ in einem Medium von bekannter Dichte bestimmt, so kann seine Zähigkeit berechnet werden, wenn die Konstanten des Pendels, die Schwingungsperiode in der Luft und das Trägheitsmoment bekannt sind.

Die Konstanten des in vorliegender Arbeit verwendeten Pendels lauten :

$$T_0 = 7,985 \quad R = 1,024 \text{ cm}, \quad I = 91,23 \text{ g/cm}^2.$$

Das logarithmische Dekrement wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ bestimmt. Die Überprüfung der Arbeitsmethode und der Apparatur wurde durch Messungen sowohl bei Zimmertemperatur als auch in geschmolzenen Salzen vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt und wurden für Benzol mit den Werten nach dem Höppler-Viskosimeter, und für die geschmolzenen Salze mit denjenigen aus der Fachliteratur verglichen. Die Werte stimmen innerhalb des Bereiches der experimentellen Fehlergrenzen von $\pm 3\%$ überein.

Tabelle 1

Stoff	t°C	T sec	δ	d g/cm³	$\eta_{exp.}$ 10^{-2} P	η_{Lit} 10^{-2} P	$100 \frac{\eta_{exp.} - \eta_{Lit}}{\eta_{exp.}}$
Benzol	25,0	8,456	0,02781	0,877	0,664	0,659	+0,70
KNO_3	380	8,010	0,07107	1,837	2,35	2,315 [4]	+1,5
	460	8,000	0,05955	1,794	1,80	1,759 [4]	+2,2
$NaNO_3$	366	8,097	0,06868	1,870	2,23	2,212 [4]	+0,8
	421	8,070	0,05808	1,833	1,72	1,737 [4]	−1,0
AgCl	521	8,294	0,09213	4,789	2,01	1,990 [6]	+0,9
	545	8,277	0,08984	4,766	1,93	1,875 [6]	+2,5
$PbCl_2$	586	8,235	0,11516	4,783	2,91	2,95 [6]	−1,2
	612	8,220	0,10664	4,746	2,57	2,61 [6]	−1,3

Das für die Versuche verwendete Kryolith wurde durch Schmelzen eines stöchiometrischen Gemisches (1 : 3) von AlF_3 *p.a.* und NaF *p.a.* hergestellt.

Die Versuche wurden je zweimal mit einem jedesmal frisch zubereiteten Gemisch wiederholt. Bei diesen Bestimmungen waren die Abweichungen der Punkte auf der Geraden log A in Abhängigkeit von der Schwingungsanzahl etwas größer, so daß das Dekrement mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5-1\%$ erhalten wurde. Die Abweichungen sind einerseits auf Konvektionsströmungen und andererseits auf die mechanischen Einflüsse der Kryolithdämpfe auf das Pendel zurückzuführen. Die Temperatur wurde mittels eines in den Stromkreis des Ofens zwischengeschalteten Widerstandes mit einer Genauigkeit von ± 2°C eingestellt.

Zur Berechnung der Zähigkeit wurden die Dichten nach A. Abramow [1], entsprechend der Gleichung

$$d = 2.11 - 0,0009 \ (t - 1000°\text{C})$$

herangezogen.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Auf Grund dieser Werte wurde die graphische Darstellung in Bild 1 angefertigt. Im allgemeinen sind aus den erwähnten Gründen die von Vaina und Berenblitz erhaltenen Ergebnisse größer als die in dieser Arbeit festgestellten Werte.

Tabelle 2

t°C	d g/cm³	T sec.	δ	$\eta\ 10^{-2}$ p
1030	2,107	8,059	0,07781	2,480
1041	2,073	8,057	0,07534	2,400
1048	2,068	8,056	0,07319	2,310
1073	2,045	8,055	0,06901	2,125
1083	2,036	8,053	0,06751	2,056
1089	2,031	8,053	0,06709	2,025
1114	2,007	8,052	0,06256	1,850
1128	1,995	8,050	0,06082	1,780
1143	1,981	8,050	0,05835	1,690
1151	1,974	8,049	0,05801	1,640

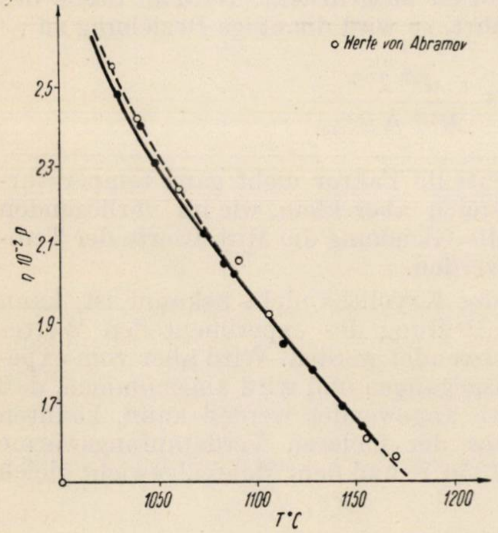


Bild 1

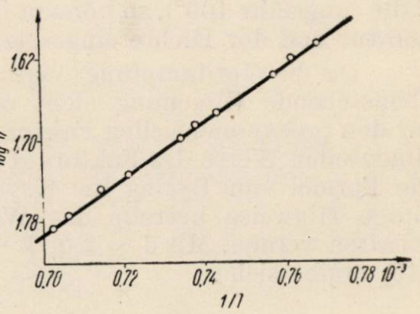


Bild 2

In Bild 2 sind die Werte log η in Abhängigkeit von dem reziproken Wert der absoluten Temperatur $1/T$ eingetragen. Die erhaltene Gerade bestätigt die Gültigkeit der bekannten Gleichung von Arrhenius

$$\eta = A\, e^{\frac{E}{RT}},$$

worin E die Aktivierungsenergie der Zähigkeitserscheinung und A eine Konstante bedeuten. Die in Tabelle 2 angeführten Werte ergeben folgende Größen : $E = 12\,480$ cal, $A = 0{,}210^{-3}$.

Nach Eyring [7] kann der preexponentielle Faktor A durch die Gleichung

$$A = (2\pi \; mkT)^{1/2} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{cRT}{\Delta E_{\text{Verd.}}}$$

ausgedrückt werden, worin m die Masse der Teilchen, N die Avogadrosche Zahl, V das Molvolumen, $\Delta E_{\text{Verd.}}$ die molare Verdampfungswärme und c den *packing number* darstellen. Den übrigen Größen kommen die bekannten Bedeutungen zu. Werden die Werte der Konstanten eingeführt und die Zahl c gleich 2 (*cubic packing*) genommen, so erhält man :

$$A = 1{,}09 . 10^{-3} \frac{M^{1/2} \; T^{3/2}}{V^{2/3} \; \Delta E_{\text{Verd.}}}$$

worin M das Molekülgewicht der studierten Substanz bedeutet. Die Verdampfungswärme $\Delta E_{\text{Verd.}}$ ist in Kalorien ausgedrückt. Wird an Stelle des Molvolumens V die Dichte d eingeführt, so wird die obige Beziehung zu

$$A = 1{,}09 . 10^{-3} \frac{d^{2/3} \; T^{3/2}}{M^{1/6} \; \Delta E_{\text{Verd.}}} .$$

Demzufolge ist der preexponentielle Faktor nicht ganz temperaturunabhängig. Ist der Temperaturbereich aber klein, wie im vorliegenden Falle (ungefähr 100°), so können in die Gleichung die Mittelwerte der Temperatur und der Dichte eingesetzt werden.

Da die Verdampfungswärme des Kryoliths nicht bekannt ist, kann obenstehende Gleichung nicht zur Prüfung des experimentellen Wertes für den preexponentiellen Faktor verwendet werden. Wird aber vom experimentellen Werte des Faktors A ausgegangen und wird angenommen, daß die Formel von Eyring für Kryolith angewendet werden kann, könnten einige Hinweise betreffs des Wertes der molaren Verdampfungswärme erhalten werden. Mit d $\sim$ 2,0, T $\sim$ 1350°K und dem Molekülgewicht gleich 210, ergibt sich :

$$E_{\text{Verd.}} \simeq 161\,480 \text{ cal.}$$

Der erhaltene Wert kann Fehlern unterliegen, die auf die komplexe Natur des geschmolzenen Kryoliths zurückzuführen sind.

Die Anwendbarkeit der Formel von Eyring für einfache geschmolzene Salze, konnte mit zufriedenstellenden Ergebnissen bei einigen Alkalihalogeniden, deren molare Verdampfungswärmen bekannt sind, festgelegt werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden in einer weiteren, unter Druck befindlichen Arbeit [5] besprochen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit wurde die Zähigkeit des Kryoliths nach der Drehschwingungspendelmethode bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit denjenigen aus der Fachliteratur verglichen und die Gründe der Nichtübereinstimmung besprochen.

Die Gültigkeit der Gleichung von Arrhenius für die Temperaturänderung der Kryolithzähigkeit konnte festgelegt werden und es wurden die Werte der Aktivierungsenergie und des preexponentiellen Faktors berechnet. Ausgehend von dem kinetischen molekularen Ausdruck für den preexponentiellen Faktor der von Eyring entsprechend der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitet worden ist, wurden einige Hinweise betreffs des Wertes der molaren Verdampfungswärme des Kroyliths erhalten.

LITERATUR

1. Г. А. АБРАМОВ и сотр., *Теоретические основы электрометаллургии алюминия.* Металлургиздат, 1953.
2. В. П. МАШОВЕЦ, *Электрометаллургия алюминия.* ОНТУ, М.-Л., 1938.
3. A. VAINA, Alumino, XX, 1, 29 (1951).
4. P. DANTUMA, Z. Anorg. Chem., 175, 1, (1928).
5. I. G. MURGULESCU, STEFANIA ZUCA, Zs. für Physik. Chem. (unter Druck).
6. H. BLOOM, HAYMANN, Trans. Farad. Soc., 51, 259 (1955).
7. S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER, H. EYRING, *The Theorie of Rate Processes,* New York und London, Mc. Graw-Hill, 1941, S. 485.

ÜBER DIE MISCHUNGSWÄRME BINÄRER GESCHMOLZENER SALZGEMISCHE

VON

I. G. MURGULESCU

MITGLIED DER AKADEMIE DER RUMÄNISCHEN VOLKSREPUBLIK

und S. STERNBERG

Für geschmolzene Salze liegen keine unmittelbare kalorimetrische Messungen der Mischungswärme vor. Dennoch kann die Mischungswärme von zwei einfachen geschmolzenen Salzen verhältnismäßig genau aus den thermodynamischen Größen der entsprechenden binären Gemische, unter Verwendung der bekannten Gleichung [1]:

$$\Delta F_1 - \Delta F_1^0 = \Delta H_1 - \Delta H_1^0 - T(\Delta S_1 - \Delta S_1^0) \quad (1)$$

abgeleitet werden, in der ΔF_1, ΔH_1 und ΔS_1 sich auf das Gemisch und ΔF_1^0, ΔH_1^0 und ΔS_1^0 sich auf eine der beiden Komponenten beziehen. Die Differenz $\Delta H_1 - \Delta H_1^0$ stellt die partielle molare Mischungswärme dar, die im folgenden mit $\overline{H_1^E}$ bezeichnet wird. Die Größen ΔF_1 und ΔF_1^0, sowie ΔS_1 und ΔS_1^0 können sowohl aus EMK-Messungen der Bildungsketten [2], [3], [4], [6] oder Konzentrationsketten [5], als auch aus Schmelzdiagrammen [6] entnommen werden. Bei den meisten geschmolzenen Salzgemischen ist die Differenz $(\Delta S_1 - \Delta S_1^0) \cong -R \ln N$.

In einer demnächst erscheinenden Arbeit [30] wird an Hand eines reichhaltigen experimentellen Materials gezeigt, daß die binären geschmolzenen Salzgemische mit einem gemeinsamen Ion, nach dem Betrag der Mischungswärme in vier Gruppen eingeteilt werden können :

1. Salze die beim Abkühlen Mischkristalle bilden. Diese Gemische weisen positive Mischungswärmen H^E von der Größenordnung 100—600 cal/mol auf.

2. Die meisten Gemische mit einfachem Eutektikum, die im festen Zustande vollständig unlöslich sind. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenze besitzen diese Systeme fast keine Mischungswärmen.

3. Gemische mit einfachem Eutektikum der Ag^+- oder Li^+-Halogenide mit den Halogeniden von Alkalimetallen mit großem Ionenradius (z. B. AgCl + KCl; AgCl + RbCl; LiCl + KCl usw.), welche negative bis 500—700 cal/mol betragende Mischungswärmen aufweisen.

4. Gemische die beim Abkühlen chemische Verbindungen ergeben; sie besitzen noch größere negative Mischungswärmen als die Systeme der dritten Gruppe, indem sie bis 2 000 cal/mol erreichen können.

Es gibt somit unbestreitbar einen Parallelismus zwischen dem Beitrag der Mischungswärme und dem Verlauf des Schmelzdiagrammes.

Zur Berechnung der Mischungswärme richteten wir unsere Aufmerksamkeit vorerst auf die Systeme geschmolzener einwertiger Salze mit einem gemeinsamen Ion, die beim Abkühlen eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden.

Die thermodynamischen Überschußeigenschaften von vier Gemischen dieser Gruppe sind bekannt: AgBr + NaBr und AgBr + LiBr [2], AgBr + AgCl [7] und AgCl + NaCl [8]. In all diesen Fällen wurden EMK-Messungen an Bildungsketten vorgenommen; dabei wurde festgestellt, daß die Differenz ($\Delta S_1 - \Delta S_1^0$) praktisch gleich $-R \ln N$ ist, indem sich die obengenannten Systeme somit wie „reguläre Lösungen" verhalten.

In diesem Falle ist $\overline{F_1^E} \simeq \overline{H_1^E}$, worin $\overline{F_1^E}$ die partiell molare Überschußfreie Energie darstellt. Somit kann die partielle molare Mischungswärme der zweiten Komponente aus der Gleichung

$$\overline{H_2^E} = \overline{F_2^E} = RT \ln \gamma_2 \tag{2}$$

abgeschätzt werden. Der Aktivitätskoeffizient γ_2 wird nach der Gleichung von Gibbs-Duhem berechnet. In vorliegender Arbeit schien es uns zweckmäßig, die integralen Mischungswärmen zu verwenden, die aus der Gleichung

$$H^E = X_1 \overline{H_1^E} + X_2 \overline{H_2^E} \tag{3}$$

errechnet wurden, worin X_1 und X_2 die Molenbrüche darstellen.

DIE LOKALE ANORDNUNG IN IONENFLÜSSIGKEITEN WECHSELWIRKUNGSENERGIEN

In Tabelle 1 sind die integralen, nach Gleichung (3) berechneten Mischungswärmen H^E zusammengestellt. Wie aus Tabelle 1 und Bild 1 hervorgeht, hängt bei den vier untersuchten Gemischen die Mischungswärme H^E von den Molenbrüchen X_1 und X_2 der Salzgemischkomponenten gemäß der Gleichung

$$H^E = B x_1 x_2 \tag{4}$$

ab, worin B eine Konstante darstellt.

Tabelle 1

AgBr + NaBr B = 1100 cal			AgCl + NaCl B = 1250 cal			AgBr + LiBr B = 1760 cal			AgBr + AgCl B = 2250 cal		
	H^E (cal/mol)			H^E (cal/mol)			H^E (cal/mol)			H^E (cal/mol)	
x_1 (AgBr)	Ermittelt	berechnet nach (4)	x_2 (AgCl)	Ermittelt	berechnet nach (4)	x_1 (AgBr)	Ermittelt	berechnet nach (4)	x_1 (AgBr)	Ermittelt	berechnet nach (4)
0,10	94	99	0,10	128	112	0,20	270	282	0,20	386	360
0,30	220	235	0,30	211	262	0,35	390	400	0,40	540	540
0,50	262	275	0,45	309	309	0,50	470	440	0,50	527	562
0,604	255	263	0,50	283	312	0,65	400	400	0,60	506	540
0,786	226	185	0,60	288	300	0,80	280	282	0,80	392	360
0,90	94	99	0,75	246	234						
			0,90	128	112						

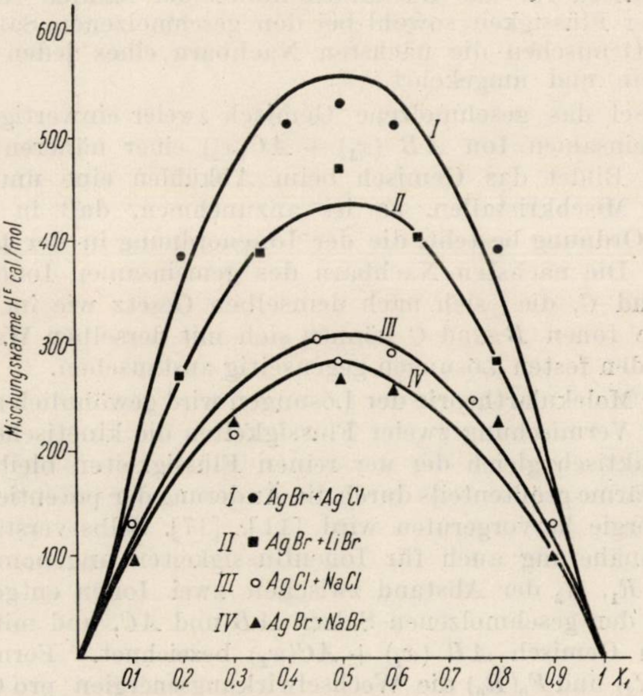


Bild 1. – Nach Gleichung (4) und experimentelle ermittelte Mischungswärme geschmolzener Salze

Die durch Gleichung (4) ausgedrückte Regularität ist für die als Ionenlösung angesehenen Gemische nicht spezifisch, sondern sie wird auch bei molekularen Flüssigkeitsgemischen angetroffen. Dieselbe Regel-

mäßigkeit ist in einer annähernden Form auch für feste Ionenlösung mit einem gemeisamen Ion gültig, wie aus Bild 2 hervorgeht, wo H^E aus den verfügbaren Arbeiten [9], [10], entnommen und die Konstante B von uns berechnet wurden. Es ist auch bemerkenswert, daß alle festen Ionenlösungen positive Mischungswärmen derselben Größenordnung wie die betrachteten Schmelzgemische in geschmolzenem Zustand besitzen. Folglich besteht zwischen den thermodynamischen Überschußgrößen der festen Ionenlösungen und der erwähnten geschmolzenen Salzgemische ein offensichtlicher Parallelismus, welcher einen ersten Hinweis auf die Strukturanalogie der festen Lösungen und der aus deren Schmelze hervorgehenden Ionenflüssigkeitsgemischen darstellt.

Wird deren Ionenstruktur im festen Zustand und die hohe elektrische Leitfähigkeit im geschmolzenen Zustand in Betracht gezogen, so können die hier besprochenen geschmolzenen Salze als vollständig in Ionen dissoziiert angesehen werden. Da die geschmolzenen Salze aus Partikeln mit entgegengesetzter elektrischer Ladung zusammengesetzt sind, so müssen für das Zustandekommen der lokalen Anordnung der Ionen in der Flüssigkeit sowohl bei den geschmolzenen Salzen, als auch bei deren Gemischen die nächsten Nachbarn eines jeden Kations nur Anionen sein und umgekehrt.

Nun sei das geschmolzene Gemisch zweier einwertiger Salze mit einem gemeinsamen Ion $AB\ (x_1) + AC(x_2)$ einer näheren Betrachtung unterzogen. Bildet das Gemisch beim Abkühlen eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, so ist anzunehmen, daß in der Schmelze eine lokale Ordnung besteht, die der Ionenordnung in der festen Lösung ähnlich ist. Die nächsten Nachbarn des gemeinsamen Iones A sind die Ionen B und C, die sich nach demselben Gesetz wie im Mischkristall ordnen. Die Ionen B und C können sich mit derselben Wahrscheinlichkeit wie in den festen Lösungen gegenseitig austauschen.

In der Molekulartheorie der Lösungen wird gewöhnlich angenommen, daß bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten die kinetische Energie der Partikel praktisch gleich der der reinen Flüssigkeiten bleibt, indem die Mischungswärme größtenteils durch die Änderung der potentiellen Wechselwirkungsenergie hervorgerufen wird [11], [17]. Selbstverständlich kann. dieselbe Annäherung auch für Ionenflüssigkeiten angenommen werden Es sei mit R_1, R_2 der Abstand zwischen zwei Ionen entgegengesetzten Zeichens in den geschmolzenen Salzen AB und AC, und mit R_0 derselbe Abstand im Gemisch $AB\ (x_1) + AC(x_2)$ bezeichnet. Ferner seien mit $F_1(R_1)$, $F_2(R_2)$ und $F_0(R_0)$ die Wechselwirkungsenergien pro Grammolekül Schmelze bezeichnet. In diesem Falle wird die Mischungswärme durch die Gleichung:

$$H^E = F_0\,(R_0) - x_1 F_1\,(R_1) - x_2 F_2\,(R_2) \qquad (5)$$

wiedergegeben.

Nimmt man an, daß die Partikelbindung ihren ionischen Charakter auch in der Schmelze beibehält, so ist die Wechselwirkungsenergie μ_{AB} zwischen zwei Nachbarn eines einfach geschmolzenen Salzes

$$\mu_{AB} = -\frac{A\,e^2}{R_1} + \varphi(R_1) \tag{6}$$

wo e die elektrostatische Ladung des Elektrons darstellt. Das Glied $-A\,e^2R^{-1}$ bezieht sich auf den elektrostatischen Anteil, während $\varphi(R)$ den Beitrag der Austauschkräfte zu den potentiellen Wechselwirkungsenergien darstellt.

J. Wasastjerna nennt das Glied $\varphi(R)$ „Abstoßenergie"; im folgenden werden auch wir diesen Ausdruck benützen.

Der Beitrag der entfernten Nachbarn am elektrostatischen Teil der Wechselwirkungsenergie wird durch die Konstante A ausgedrückt, der dieselbe Bedeutung wie der Konstanten von Madelung für die Gitter fester Salze zukommt. Ist z die Koordinationszahl, so gibt es in einem Grammolekül geschmolzenen Salzes zN AB-Bindungen, und die Summe der Wechselwirkungsenergien in einem Grammolekül wird durch die Gleichung

$$F_1(R_1) = -\frac{NAe^2}{R_1} + Nz\,\varphi_1(R_1) \tag{7}$$

gegeben, die analog der Gleichung ist, die gewöhnlich zur Berechnung der Gitterenergien der ionischen Festkörper benützt wird.

Eine gleichwertige Gleichung erhält man für das Salz AC. Auf diese Weise werden die beiden einfachen geschmolzenen Salze vom Standpunkt der Wechselwirkungsenergien den konventionellen Ionenfestkörper gleichgestellt. Genau so kann auch das geschmolzene Gemisch $AB(x_1) + AC(x_2)$ einer konventionellen festen Lösung mit dem Gitterparameter R_0 gleichgestellt werden. Für die Gitterenergie der festen Lösungen schlägt J. Wasastjerna den Ausdruck

$$F_0(R_0) = -\frac{NA\,e^2}{R_0} + x_1Nz\,\varphi_1(R_0) + x_2Nz\,\varphi_2(R_0) \tag{8}$$

vor. Werden die vorgenommenen Annahmen beibehalten, so ist dieser Ausdruck auch für das geschmolzene Gemisch $AB\,(x_1) + AC(x_2)$ gültig.

Um die Gleichungen (7) und (8) zu verwerten, müssen die Zwischenionabstände R_1, R_2 und R_0 im geschmolzenen Zustande, die Konstante A und die zur Berechnung der Abstoßenergie φ (R) nötigen Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten bekannt sein.

DIE AUSDEHNUNG UND DIE KOMPRESSIBILITÄT DER GESCHMOLZENEN SALZE

DIE ABSTOSSENERGIEN

Die Höhlenstruktur der Flüssigkeiten wird zur Zeit durch ein zahlreiches experimentelles und theoretisches Material bestätigt [13], [14], [15]. Kürzlich haben Bockris und Richards [16] durch die Untersuchung

der Ultraschallfortpflanzungsgeschwindigkeit auf die Höhlenstruktur der geschmolzenen Salze hingewiesen. Entsprechend dieser Theorie kann angenommen werden, daß das Anwachsen der Zwischenionenabstände beim Schmelzen sehr gering ist und daß die plötzliche Volumenänderung größtenteils durch das Auftreten von Höhlen verursacht wird. Es sind auch röntgenographische Untersuchungen [17] bekannt, aus welchen hervorgeht, daß die ,,Gitterparameter'' der ionischen Salze in flüssigem und festem Zustand sehr nahe liegen. Man kann somit annehmen, daß beim Erwärmen eines Salzes *AB* die Zwischenionenabstände sowohl vor, als auch nach dem Schmelzen ununterbrochen anwachsen, und daß die Änderung der Zwischenionenabstände im geschmolzenen Zustande nach demselben Gesetz wie im festen Zustand erfolgt.

Es ist somit zu erwarten, daß die thermische Ausdehnung einer ionischen Flüssigkeit das Ergebnis zweier Wirkungen ist: Anwachsen des Abstandes zwischen den Ionen und ein ,,Ausdehnen der Höhlen'' oder Bildung neuer Höhlen. Wird mit γ'' der kubische Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit bezeichnet, so gilt:

$$\gamma'' = \gamma + \gamma' \tag{9}$$

worin γ und γ' die konventionellen, den beiden oben beschriebenen Vorgängen entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten sind. Da das Glied γ aber die temperaturbedingte Änderung des Zwischenionenabstandes darstellt, so liegt es sicherlich dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des festen Kristalles sehr nahe.

Auf Grund derselben Betrachtungen kann man annehmen, daß auch die Kompression der Flüssigkeit von zwei unterschiedlichen Wirkungen hervorgerufen wird, u.zw. einerseits durch eine Abnahme des Zwischenionenabstandes und andererseits durch eine ,,Kompression der Höhlen''. Somit kann

$$c'' = c + c' \tag{10}$$

gesetzt werden, worin c'' den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeit, und c und c' den Anteil der beiden beschriebenen Erscheinungen an totaler Kompression der Flüssigkeit darstellen. Auch in diesem Falle kann angenommen werden, daß der Koeffizient demjenigen des festen Kristalles annähernd gleich ist. Der doppelte Charakter der Flüssigkeitskompression wird durch folgende Beobachtung von I. Frenkel [12] hervorgehoben. Bei Normaldruck ist der Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeiten einigemal größer als derjenige der festen Körper. Zum Unterschied von den festen Körpern aber nimmt der Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeiten mit der Druckzunahme merklich ab und wird bei 1 500—2 000 Atm gleich demjenigen der entsprechenden Festkörper. Wird diese Erscheinung nach Gleichung (10) gedeutet, so ist anzunehmen, daß c' bei großen Drücken gegen Null strebt, und daß c sich mit dem Druck wenig verändert und dem Kompressibilitätskoeffizienten des Festkörpers ungefähr gleich ist. Zu ähnlichen Schlüssen gelangt auch Bockris bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität geschmolzener Salze [16].

Nach J. Wasastjerna [18] ist die Abstoßenergie der Kristallgitter durch die Gleichung

$$-\frac{R\varphi''(R)}{\varphi'(R)} = \vartheta + 2 = \frac{3 + 4T\gamma}{c\dfrac{Ae^2}{6R^4} - T\gamma} \tag{11}$$

mit dem Ausdehnungskoeffizienten γ (bei der Temperatur T) und dem Kompressibilitätskoeffizienten c (bei 25°C) verbunden. Die Bedeutung von ϑ geht unmittelber aus der Gleichung hervor.

Der Ausdruck (11) stellt die gegenseitige Abhängigkeit der Abstoßenergie eines Kristallgitters von der Änderung der Zwischenionenabstände unter dem Temperatur- und Druckeinfluß dar. Da in den Schmelzen die gleichen Wechselwirkungskräfte wirken, ist anzunehmen, daß auch hier zwischen den drei besprochenen Faktoren dieselbe gegenseitige Abhängigkeit besteht.

Es wurde aber nachgewiesen, daß die Änderung der Zwischenionenabstände in der Schmelze nicht durch γ'' und c'' gegeben wird, sondern durch γ und c, die den Werten der entsprechenden Koeffizienten des festen Salzes naheliegen. Folglich müssen zur Berechnung von ϑ der Schmelze in Gleichung (11) die dem festen Zustande entsprechenden Koeffizienten und nicht die des flüssigen Zustandes eingeführt werden. In vorliegender Arbeit wurde für c der Kompressibilitätskoeffizient der festen Salze bei 25°C und die Ausdehnungskoeffizienten der festen Salze bei 500°C angenommen. Für AgBr und AgCl die unterhalb dieser Temperatur schmelzen, wurde der Koeffizient des festen Salzes bis 500°C extrapoliert.

ZWISCHENIONENABSTÄNDE IN DER SCHMELZE DIE KONSTANTE VON MADELUNG. DIE KOORDINATIONSZAHL

Die Zwischenionenabstände R_1 und R_2 in den geschmolzenen Salzen AB und AC können nach den Gleichungen

$$R_1 = R_1^0 + R_1^0 \int_{t^0}^{t} \alpha_1 \, dt \tag{12}$$

$$R_2 = R_2^0 + R_2^0 \int_{t^0}^{t} \alpha_2 \, dt$$

berechnet werden, worin R_1^0 bzw. R_2^0 die Kristallgitterparameter der festen Salze AB und AC bei 25°C, und α_1 und α_2 die entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten der festen Salze darstellen. Die Gleichungen (12) berücksichtigen die betreffs der temperaturabhängigen Änderung der Zwischenionenabstände getroffenen Annahmen, so daß darauf nicht näher eingegangen werden muß.

Da die Anordnung der Ionen in dem geschmolzenen Gemisch dieselbe wie in der festen Lösung ist, kann angenommen werden, daß die Additivi-

tätsregel von Vaguard auch für den flüssigen Zustand gültig bleibt, so daß R_0 nach der Gleichung

$$R_0 = x_1 R_1 + x_2 R_2 \tag{13}$$

berechnet werden kann.

Da die Konstante von Madelung durch eine konvergente Reihe ausgedrückt wird, reicht zu deren Berechnung bei den ionischen Festkörpern die Berücksichtigung der ersten Koordinationssphären aus. Wird weiterhin berücksichtigt, daß bei den Flüssigkeiten eine lokale Ordnung in der ersten Koordinationssphäre besteht, behält die Konstante von Madelung ihre Bedeutung auch im geschmolzenen Zustand bei. Es ist wahrscheinlich, daß beim Schmelzen Änderungen der Koordinationszahl z und der Konstante A eintreten. Da aber keine genaueren Angaben vorliegen, wird im folgenden angenommen, daß der Wert der Konstante A die Berechnung der Mischungswärme nicht wesentlich beeinflußt und gleich demjenigen für das entsprechende Salz in festem Zustand angenommen werden kann. Entsprechend der weiter unten angewendeten Ionengittertheorie hängt H^E nicht von der Koordinationszahl ab, so daß sich die Berechnung von z nicht nötig erweist.

BERECHNUNG DER MISCHUNGSWÄRME

Die Berechnung der Mischungswärme von Schmelzen der besprochenen Art wird eigentlich — wie oben gezeigt — auf deren Berechnung für eine konventionelle feste Lösung zurückgeführt, die aus dem „Ausdeh-

Tabel

System	AgBr + LiBr						
X_1	0,80	0,65	0,50	0,35	0,20	0,90	0,80
σ	0,08	0,167	0,272	0,290	0,190		0,067
Q_I cal/mol	54	77	87	80	58		43
$^*H^E$ cal/mol	308	410	398	326	257		257
H^E ermittelt	280	400	470	390	270	94	

System	AgCl + NaCl						
X_1	0,90	0,80	0,75	0,65	0,60	0,50	0,45
σ		0,022		0,050		0,075	
Q_I cal/mol		16		22		24	
$^*H^E$ cal/mol		93		125		132	
H^E ermittelt	128		246		288	283	309

* Nach Gleichung (15) berechnet.

nen'' einer festen Lösung $AB(x_1) + AC(x_2)$ von Zimmertemperatur auf eine Temperatur t oberhalb des Schmelzpunktes herrührt.

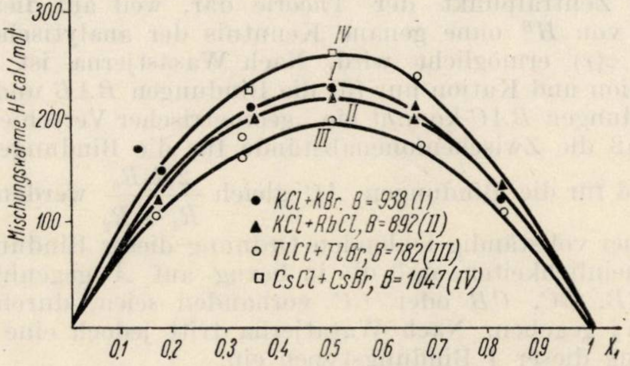


Bild 2. — Mischungswärme fester Lösungen

Für feste Lösungen sind zahlreiche theoretische Abschätzungsversuche der Mischungswärme bekannt. Nachstehend wird der Versuch unternommen, die Gleichung von Wasastjerna [9] und Hovi [10] auch auf Schmelzen zu erstrecken, da diese Gleichung für feste Lösungen zu den mit den experimentellen Angaben, am besten übereinstimmenden Ergebnissen führt. Über den elektrostatischen Anteil der Mischungswärme schlagen oben genannte Verfasser die Gleichung

$$Q_I = \frac{NA\,e^2}{R_0}\; x_1\, x_2 \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)^2 \qquad (14)$$

le 2

AgBr + NaBr

0,786	0,65	0,604	0,5	0,35	0,30	0,20	0,10
	0,145		0,216	0,225		0,152	
	59		65	58		40	
	330		328	273	220	200	
226		255	262				94

AgBr + AgCl

0,35	0,30	0,20	0,10	0,80	0,65	0,50	0,35	0,20
0,083		0,062		0,171	0,306	0,389	0,322	0,184
22		15		54	77	87	80	58
118		81		379	460	465	463	392
	211		128	392	506	527	540	386

vor, worin $\Delta R = R_1 - R_2$ und R_0 nach der Gleichung von Vaguard berechnet wird.

Die Abstoßenergien sind nach der Gleichung (11) abgeschätzt. Diese stellt einen Zentralpunkt der Theorie dar, weil auf diese Weise die Berechnung von H^E ohne genaue Kenntnis der analytischen Form des Ausdruckes $\varphi(r)$ ermöglicht wird. Nach Wasastjerna ist der Abstand zwischen Anion und Kation nur für die Bindungen BAB und CAC gleich R_0. Für Bindungen BAC kommt ein „geometrischer Verschiebungseffekt'' hinzu, so daß die Zwischenionenabstände für die Bindungen AB gleich $\frac{2R_1R_0}{R_1+R_2}$, und für die Bindungen AC gleich $\frac{2R_2R_0}{R_1+R_2}$ werden. Unter der Annahme einer vollständig fehlenden Ordnung dieser Bindungstypen sind die Wahrscheinlichkeiten, daß die in bezug auf A gegenüberstehenden Nachbarn BB, BC, CB oder CC vorhanden seien, durch X_1^2, X_1X_2, X_2X_1 und X_2^2 gegeben. Nach Wasatjerna tritt jedoch eine Ordnung in der Verteilung dieser 4 Bindungstypen ein.

Bezeichnet σ den Ordnungsgrad, so werden die obenstehenden Wahrscheinlichkeiten : $\varkappa = x_1(x_1 - x_2\sigma)$; $\lambda = x_1x_2(1 + \sigma)$; $\mu = x_2(1+\sigma)$; $\nu = x_2(x_2 - x_1\sigma)$. Nach Wasastjerna beeinflussen die „geometrischen Verschiebungseffekte'' und die Ordnungseffekte das Glied $\varphi\,(R)$ wesentlich, wogegen deren Einfluß auf den elekrostatischen Anteil der Energie vernachlässigt werden kann.

Schließlich erhält man für H^E den Ausdruck :

$$H^E = Q_I\left\{\frac{\vartheta_1}{8}(1 + \sigma(1 - 4X_2)) + \frac{\vartheta_2}{8}(1 + \sigma(1 - 4X_1)) + \frac{1}{2}(1 + \sigma)\right\}. \quad (15)$$

Aus statistischen Erwägungen schlägt Wasastjerna für die Berechnung von σ die Gleichung

$$\sigma^2 + 2\sigma\left(1 - \frac{1}{2X_1X_2Y}\right) + 1 = 0 \quad (16)$$

vor, worin

$$Y = 1 - e^{\frac{1}{2kT}\left[\frac{Ae^2}{R_0}\left\{\frac{\vartheta_1}{4}(1 - 4X_2) + \frac{\vartheta_2}{4}(1 - 4X_1) + 1\right\}\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)^2\right]} \quad (17)$$

ist. Darin bedeutet k die Boltzmannsche Konstante. Die genauere Ausführung der Theorie kann in den Originalarbeiten verfolgt werden.

In den hier betrachteten geschmolzenen Gemischen, ist der Quotient R_1/R_2 praktisch dasselbe wie bei den festen Lösungen, die durch ihr Abkühlen entstehen, so daß anzunehmen ist, daß der „geometrische Verschiebungseffekt'' und der Ordnungseffekt auch in der Schmelze auftreten und in derselben Weise wie für feste Lösungen abgeschätzt werden könen. Wird σ aus den Gleichungen (16) und (17) berechnet, so stehen alle Größen zur Verfügung, um nach Gleichung (15) die Mischungswärme von Schmelzen, die beim Abkühlen feste Lösungen bilden, zu bestimmen.

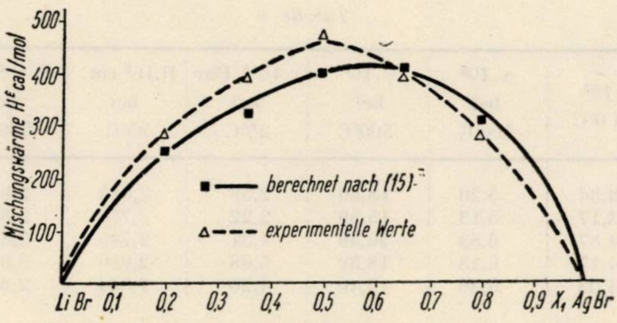


Bild 3. — Gemisch AgBr + LiBr

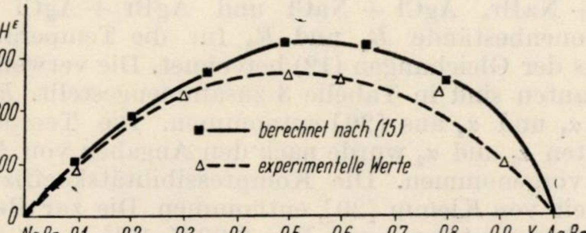


Bild 4. — Gemisch AgBr + NaBr

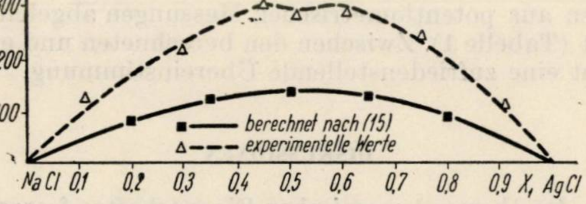


Bild 5. — Gemisch AgCl + NaCl

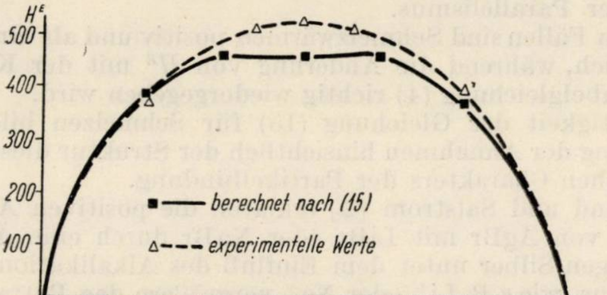


Bild 6. — Gemisch AgBr + AgCl

Tabelle 3

Salz	$\alpha.10^5$ bei 0°C	$\alpha.10^5$ bei 500°C	$\gamma.10^5$ bei 500°C	c 10^{12} Bar bei 25°C	$R.10^8$ cm. bei 25°C	$R.10^8$ cm bei 500°C	δ
AgBr	3,34	5,20	15,60	2,59	2,885	2,941	31,12
AgCl	3,17	5,13	15,39	2,22	2,770	2,821	29,83
LiBr	4,87	6,83	20,49	4,31	2,745	2,821	12,15
NaBr	4,17	6,13	18,39	5,08	2,980	3,051	14,17
NaCl	4,03	5,80	17,40	4,20	2,814	2,883	13

In Tabelle 2 und in den Bildern 3, 4, 5, 6 sind die aus Gleichung (15) berechneten Mischungswärmen der geschmolzenen Systeme AgBr + LiBr, AgBr + NaBr, AgCl + NaCl und AgBr + AgCl wiedergegeben. Die Zwischenionenbestände R_1 und R_2 für die Temperatur von 500°C wurden mittels der Gleichungen (12) berechnet. Die verwendeten physikalischen Konstanten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. R_1^0 und R_2^0 sind aus [19], und α_1 und α_2 aus [20] entnommen. Die Temperaturänderung der Koeffizienten α_1 und α_2 wurde nach den Angaben von A. Eucken und Dannhol [21] vorgenommen. Die Kompressibilitätskoeffizienten wurden aus einer Arbeit von Klemm [20], entnommen. Die zur Berechung erforderlichen Atomkonstanten waren : $N = 6{,}0235.10^{23}$, $e = 4{,}8024.10^{-10}$ ues, $k = 1{,}38032.10^{-16}$ Erg. Grad^{-1}. Die Konstante von Madelung wurde gleich derjenigen für kubische flächenzentrierte Gitter $A = 1{,}7476$ genommen.

In den Bildern 3, 4, 5, 6 werden die berechneten Werte mit den experimentellen aus potentiometrischen Messungen abgeleiteten Ergebnissen verglichen (Tabelle 1). Zwischen den berechneten und experimentellen Werten besteht eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

DISKUSSIONEN

Zwischen den thermodynamischen Eigenschaften fester Lösungen und Schmelzen, die beim Abkühlen feste Lösungen bilden, besteht demnach ein klarer Parallelismus.

In beiden Fällen sind Schmelzwärmen positiv und als Größenordnung annähernd gleich, während die Änderung von H^E mit der Konzentration durch die Parabelgleichung (4) richtig wiedergegeben wird.

Die Gültigkeit der Gleichung (15) für Schmelzen bildet ebenfalls eine Bestätigung der Annahmen hinsichtlich der Struktur dieser Schmelzen und des ionischen Charakters der Partikelbindung.

Hildebrand und Salstrom [2] erklären die positiven Abweichungen der Gemische von AgBr mit LiBr oder NaBr durch eine Änderung der Bindung Halogen-Silber unter dem Einfluß des Alkalikations. Ionen von geringem Radius, wie z.B. Li^+ oder Na^+ vergrößern den Betrag der ,,kovalenten Bindung'' und rufen positive Abweichungen hervor. Nach denselben Verfassern wirken Ionen mit großem Radius, z.B. K^+, im entgegengesetzten

Sinne und rufen negative Abweichungen von dem Verhalten idealer Lösungen hervor.

Die Erweiterung der Mischgittertheorie auf Schmelzmischungen zeigt aber, daß die positiven Abweichungen eine unmittelbare Folge der Ionenstruktur und der lokalen Ordnung der Ionen in diesen Schmelzen ist, und daß keine Änderung der Bindungen zur Erklärung dieser Abweichungen angenommen werden muß. So bestehen z.B. Abweichungen beim System mit gemeinsamem Kation AgBr + AgCl, wo von einer Änderung der ionischen Bindung keine Rede mehr sein kann.

Sind die Gitterparameter der reinen Salze maßlich annähernd gleich $\left(\frac{R_1 - R_2}{R_0} \leqslant 0{,}15\right)$, so bildet sich sowohl im festen als auch im geschmolzenen Zustand bei ihrer Vermischung ein Mischionengitter. Die positiven Abweichungen sind somit eine Eigenschaft aller „Mischionengitter", bei denen das gemeinsame Ion A die Ionen B und C verschiedener Größe als nächste Nachbarn hat. Aus energetischen Erwägungen die aus der Mischgittertheorie hervorgehen, muß zur Erreichung einer solchen Struktur Energie aus der Umgebung aufgenommen werden. Auf diese Weise lassen sich die positiven Mischungswärmen erklären, die sowohl bei festen Lösungen, als auch bei Gemischen von ionischen Flüssigkeiten, die beim Abkühlen Mischkristalle bilden, auftreten.

Die Abschätzung der Zwischenionenabstände und des Parameters ϑ durch die Lückentheorie erweist sich als zufriedenstellend.

Die Gültigkeit der hinsichtlich der Zwischenionenabstände, sowie der Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten gemachten Annahmen kann auch durch folgende Beispiele erläutert bestärkt werden:

Werden in die Gleichungen (11) die dem flüssigen Zustand entsprechenden Kompressibilitätskoeffizienten eingeführt, so erhält man für σ sehr kleine Werte, und die Mischungswärme ist auch viel kleiner als die experimentell bestimmte. Die Kompressibilitätskoeffizienten der geschmolzenen Salze sind kürzlich von Bockris bestimmt worden und sind 4—5 mal größer als die der entsprechenden Festkörper. Wird von dem Vorhandensein von Höhlen in den Schmelzen Abstand genommen, und ferner angenommen, daß nur die Zunahme der Zwischenionenabstände das Anwachsen des Molekülvolumens beim Schmelzen bewirkt, so können R_1 und R_2 aus der Gleichung $R = 3\sqrt{\frac{V}{2N}}$ berechnet werden, worin V das Molekülvolumen des geschmolzenen Salzes darstellt. Die Verwendung der so berechneten Zwischenionenabstände führt außerdem zu einer Nichtübereinstimmung zwischen dem berechneten und experimentellen Wert von H^E. So sind z.B. bei dem Gemisch AgBr + LiBr die Molekülvolumen der einfachen Salze annähernd gleich und der nach Gleichung (15) berechnete Wert von H^E praktisch gleich Null, wogegen die experimentell festgestellte Mischungswärme beträchtlich ist.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß der Anteil der Abstoßenergien an H^E einigemal größer als der elektrostatische Anteil der Mischungswärme ist.

Bei festen Lösungen führt die Anwendung der Gleichung von Wasatjerna zu denselben Schlüssen betreffs des Beitrages der Rückstoßenergie. Dasselbe gilt auch für die Berechnungsversuche anderer Verfasser für feste Lösungen [24], [25], [26], [27], [28].

Durham und Hawkins [27] haben dieses Verhalten zu erklären versucht. Eine genaue Auslegung des Beitrages der Abstoßräfte kann aber nur auf quanten-mechanischem Wege erreicht werden. Die Differenz von etwa 50 cal zwischen den theoretischen und experimentellen Werten von H^E (s. Bild 3, 4, 5, 6) kann sowohl auf Unstimmigkeiten der hier angewandten Theorie fester Lösungen, als auch auf die mangels unmittelbarer kalorimetrischer Messungen, vorgenommenen Annäherungen zurückgeführt werden (die indirekte Berechnung von H_2^E, die Vernachlässigung der Überschußentropie, die bei der Abschätzung der Zwischenionenabstände und von ϑ gemachten Annahmen). Trotzdem ist für eine erste Orientierungsberechnung die Übereinstimmung zufriedenstellend, wenn berücksichtigt wird, daß auch die experimentellen Werte für Schmelzen keinen größeren Anspruch auf Genauigkeit verlangen können. Beim System AgCl + + NaCl ist die Abweichung im Vergleich zum experimentellen Ergebnis etwas größer und kann auf die Ungenauigkeit der für R_1 und R_2 angenommenen Werte zurückgeführt werden. Tatsächlich ändern sich die nach der Gleichung (15) abgeleiteten Ergebnisse merklich mit der Differenz ΔR, und kleine Abschätzungsfehler der Zwischenionenabstände können die erhaltenen Ergebnisse stark beeinflussen.

Aus den Bildern, 3, 4, 5, 6 ist eine Asymmetrie der theoretischen Mischungswärme H^E, gegen das experimentelle H^E ersichtlich, welches — wie schon Anfangs gezeigt — sich in Abhängigkeit von der Konzentration nach einer Parabelgleichung ändert. Um entscheiden zu können, ob diese Abweichung auf Ungenauigkeiten der Gleichung (15) oder auf experimentelle Fehler zurückzuführen ist, ist ein umfangreicheres experimentelles Material erforderlich.

Für die geschmolzenen Salzgemische der anderen Gruppen wurden quantitative Berechnungen bisher nicht durchgeführt. Trotzdem kann eine Erklärung des Verhaltens dieser Gemische versucht werden, indem die Analogie zwischen dem flüssigen und festen Zustand beibehalten wird. Es wurde oben erwähnt, daß die Mischungswärme der Systeme der zweiten Gruppe fast gleich Null ist.

Bei diesen Gemischen sind die Gitterparameter der einzelnen Salze stark voneinander verschieden, d.h. der Quotient $\frac{R_1 - R_2}{R_0} \gg 0{,}15$. Aus diesem Grunde „gelingt'' es den Salzen nicht, sich im festen Zustand zu vermischen und Mischkristalle zu bilden. Aus denselben geometrischen Erwägungen ergibt sich, daß auch im flüssigen Zustand die Bildung eines Mischgitters nicht möglich ist. Bei diesen Gemischen werden sich um das gemeinsame Ion A vor allem entgegengesetzte Ionen derselben Größe anordnen, so daß Bindungen von Typ BAB und CAC vorherrschen werden. Bei eutektischen Gemischen geschmolzener Metalle ist das Vorhandensein

dieser „quasieutektischen'' Struktur durch Röntgenanalysen [29] nachgewiesen.

Folglich bleiben bei dem Vermischen der beiden Salze die Wechselwirkungsenergien dieselben wie bei den reinen Substanzen, und die Summe der Wechselwirkungsenergien im Gemisch wird durch die Gleichung

$$F_0(R_0) = X_1F_1(R_1) + X_2F_2(R_2)$$

gegeben. Wird obige Beziehung in Gleichung (5) eingesetzt, so ergibt sich $H^E = 0$, wodurch für das Verhalten der Gemische der zweiten Gruppe eine Erklärung gegeben wird.

Die Gemische mit einfachem Eutektikum, die negative Aktivierungswärme aufweisen, bilden eine Ausnahme. In diesem Fall kann angenommen werden, daß tatsächlich eine Deformierung der Bindung unter der Einwirkung der Li^+- oder Ag^+- Ionen, die kleine Ionenradien besitzen, vor sich geht. Über das Verhalten der Ag^+- und Li^+- Ionen in geschmolzenen Gemischen wird in einer anderen Arbeit näher eingegangen [30].

Bei den Gemischen der vierten Gruppe, deren Schmelzdiagramm auf die Bildung von Komplexverbindungen im festen Zustand hinweist, ist die Bildung von Komplexionen auch in der Schmelze sicherlich möglich. Da die Bildung von Komplexionen mit Wärmeabgabe vor sich geht, ist mit dem Auftreten von negativen Mischungswärmen zu rechnen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die binären Gemische geschmolzener Salze mit gemeinsamem Ion können folglich in zwei große Klassen eingeteilt werden. Bei den Gemischen der ersten Klasse (Gruppe 1 und 2 unserer Einteilung) herrschen sowohl in der festen, als auch in der flüssigen Phase Ionenbindungen vor. Die Mischungswärme geht direkt aus der Ionenstruktur hervor und ist, der lokalen Anordnung der Ionen entsprechend, positiv oder Null.

Bei den Gemischen der zweiten Klasse (Gruppe 4 unserer Einteilung) treten auch chemische Bindungen infolge Komplexionenbildung auf. In der festen Phase werden die Komplexionen durch die Schmelzdiagramme, in der flüssigen Phase durch die negativen Werte der Mischungswärme nachgewiesen.

Abteilung für physikalische Chemie,
Chemisches Forschungszentrum der Akademie
der RVR, Bukarest

LITERATUR

1. K. JELLINEK, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, IV. Aufl., Stuttgart, 1933, S. 448.
2. J. HILDEBRAND und MITARB., J. Amer. chem. Soc., **49**, 722 (1927); **52**, 4641, 4651, 4655 (1930); **53**, 1794, 3385 (1931); **54**, 2653, 4252 (1932); **55**, 129 (1933); **56**, 1272 (1934); **58**, 1848 (1936).

3. М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабишев, Ж. Прикл. химии, **26**, 263, 353, (1953); **27**, 273 (1954).
4. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, Т. Д. Панченко, Ж. Физической химии, 28, 1987, (1954);
5. J. G. Murgulescu, D. Marchidan, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **3**, *1*, 69 (1958).
6. I. G. Murgulescu, S. Sternberg, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **2**, *2*, 251 (1957); **3**, *1*, 55 (1958).
7. J. G. Murgulescu, D. Marchidan, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **3**, *1*, 47 (1958).
8. S. Sternberg, S. Gheorghiu, Studii şi cercetări de Chimie, Acad. R.P.R., **7**, *1*, 107, (1959).
9. J. A. Wasatjerna, Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys.-Math., **14**, *3* (1948), **14**, *7* (1948), **15**, *3* (1949).
10. V. Hovi, Ann. Acad. Scient. Fennicae, A. *55*, 1 (1948), *65* (1949); *88* (1951); *106* (1951); *190* (1955).
11. J. N. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolits*, New York, 1950.
12. J. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions*, Amsterdam, 1956.
13. В. И. Данилов, А. М. Зубко, А. И. Данилов, Ж. эксп. и теорет. физики, **19**, 243 (1949).
14. А. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Москва, 1954.
15. G. I. Kmiball, H. S. Taylor, S. Glasstone, *States of Matter*, New York, 1952, S. 353.
16. J.O'M Bockris, N. E. Richards, Proc. Roy. Soc., *241*, 44 (1957).
17. О. Я. Самойлов, *Строение водных растворов электролитов и гидратных ионов*, Москва, 1957, p. 26.
18. J. A. Wasastjerna, Trans. Roy. Soc., A. *237*, 105 (1938).
19. Landolt-Börnstein, *Atom- und Molekularphysik*, I. Band, 4.Teil, *Kristalle*, Springer Verlag, Berlin, 1955, S. 91.
20. W. Klemm, Z. Electrochem., **34**, 524, (1928).
21. A. Eucken, W. Dannhol, Z. Elektrochem, **40**, 814 (1943).
22. Th. W Richards, G. Jones, Z. phys. Chem., **71**, 159 (1910).
23. T. Slater, Phys. Rev., **23**, 488 (1924).
24. H. G. Grimm, K. F. Huzfeld, Z. für Phys., **16**, 77 (1923).
25. M. A. Fineman, W. E. Wallace, J. am. chem. Soc., **70**, *4*, 165 (1948).
26. W. T. Barret, W. E. Wallace, J. am. chem. Soc., (1954), **76**, 366.
27. G. S. Durham, I. A. Hawkins, J. Chem. Phys., **19**, 149 (1951).
28. W. Lister, N. F. Meyers, J. Phys. Chem., **62**, 145 (1958).
29. В. И. Данилов, Изв. АН СССР, сер. физ. **5**, 30 (1941).
30. I. G. Murgulescu, S. Sternberg, Zs. f. phys. Chem. (unter Druck).

REFRACTOMETRIC PROPERTIES OF BINARY MIXTURES OF MOLTEN SALTS: $LiNO_3 + NaNO_3$ and $LiNO_3 + KNO_3$

BY

I. G. MURGULESCU

MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

and C. VOLANSCHI

The refractometric properties of pure molten salts were studied by G. Meyer and A. Heck [1] and O. H. Wagner [2]. The molecular refraction for different temperatures were established for the alkaline nitrates, $AgNO_3$, $TlNO_3$, AgCl, $KClO_3$, Na_2WO_4. Experimental results showed that the molecular refractions of ionic melts result additively from the refractions of the constituent ions. As they vary only slightly with temperature and state of aggregation, the molecular refractions of ionic liquids may be computed from the standard individual refractions of the ions. The precision of the values thus obtained does not exceed $0{\cdot}5-1{\cdot}0$ cm³.

Refractometric measurements for binary mixtures of molten salts were made by D. C. Thurmond [3] for the systems AgBr + LiBr and AgBr + RbBr, and afterwards by Bloom and Rhodes [4] for $NaNO_3 + KNO_3$, $NaNO_3 + AgNO_3$, $KNO_3 + AgNO_3$, as well as $NaNO_2 + KNO_2$. In mixtures made up of ionic combinations molecular refractions are additive with respect to the molecular refractions of the component salts.

This paper presents the studies made on the refractions of binary mixtures composed of $LiNO_3 + NaNO_3$ and $LiNO_3 + KNO_3$. Both contain the Li^+ ion which, owing to its minute radius, might be expected to have a powerful action of deformation (polarization).

The molecular refractions M_R were computed according to the well-known formula of Lorenz-Lorentz:

$$M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \tag{1}$$

where n is the refraction index, ρ is density, and M the molecular weight. For binary mixtures, M results from the equation :

$$M = N_1 M_1 + N_2 M_2 \tag{2}$$

where N_1 and N_2 are the molar fractions, and M_1 and M_2 the molecular weights of the salts in the mixture.

EXPERIMENTS

THE DETERMINATION OF REFRACTION INDICES

The method used for determining the refraction indices is not essentially different from that described by H. Bloom and D.C. Rhodes [4].

Two platinum wires are fixed so as to form a reticular cross on two quartz rings. The crucible containing the molten substance is placed in a furnace moving along a sloping line so that the reticular wires may be immersed in the melt by lifting the furnace. An R and A Rost goniometer with eccentric telescope was used in the readings; it was movable along an optical bench rigidly fixed in the wall. The telescope was adapted for small distance aiming (0·75 – 1 m), by moving the objective with the aid of an adjusting ring. The vertical rotation plane of the telescope must be fixed strictly parallel to the optical bench axis ; the parallelism is obtained through successive attempts ; aiming at the same point from two different positions of the optical bench, the point is seen each time superposed on the vertical reticular wire of the ocular. The refraction index is determined by aiming at the reticular crosses in the air before and after the immersion in the melt. It can be noticed in figure 1 that, following the rule of the reverse running of the rays, the incident light along direction BO (the direction along which the crossing AA'' are seen when immersed) is refracted along direction OA' (the direction along which the reticular wires are seen in air) (OO' is the surface of the melted substance ; B' and B'', the virtual

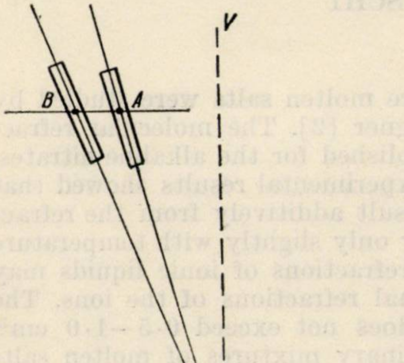


Fig. 1

images of the reticular wires; *VO* represents the vertical). Thus, the refraction index is

$$n = \frac{\sin VOB}{\sin VOA}.$$

Refraction index measurements were made for the yellow radiation of sodium ($\lambda = 589$ mμ).

DETERMINATIONS OF DENSITY

Densities, both of individual molten salts and of molten salts mixtures were determined by a hydrostatic method described in a previous paper [5].

RESULTS

In the temperature range in which measurements were made (200°—400°C) both the refraction indices and the densities increase with the temperature. Thus, refraction indices n may be expressed by the formula:

$$n = a - 10^{-4}\ b(t - 300), \quad (3)$$

where t is the temperature in Celsius degrees, and a and b are constants which, for one and the same system, depend on the molar fractions of the constituents. The densities ρ may also be expressed by a similar formula:

$$\rho = k - 10^{-4}\ m(t - 300), \quad (4)$$

where the constant k and m depend also on the molar fractions.

The values for the constants a, b, k and m, are given in tables 1 and 2 for the two mixtures studied, versus the molar fraction N_1 of $LiNO_3$.

Table 1

Refraction index and density of the system $LiNO_3 + NaNO_3$

N_1	a	b	k	m
1	1·468	1·1	1·769	5·2
0·8	1 462	1·2	1·805	6·3
0·6	1·457	1·7	1·854	6·4
0·4	1·450	1·7	1·881	6·6
0·2	1·439	1·5	1·912	6·5
0	1·432	1·6	1·919	6·9

From the data in tables 1 and 2 the molecular refractions may be computed both for simple nitrates and for their mixtures at desired temperatures.

Table 3 contains the molecular refractions at 400°C of the nitrates used in the preparation of the mixtures studied in the present paper, which were found both by our own measurements and by previous measurements of other workers. The last column contains the molecular refractions computed from the standard refractions of the corresponding ions, using the most up-to-date available data [6].

Table 2

Refraction index and density of the system $LiNO_3 + KNO_3$

N_1	a	b	k	m
1	1·468	1·1	1·769	5·2
0·8	1·461	1·5	1·805	6·5
0·6	1·454	1·6	1·836	6·9
0·4	1·448	1·7	1·860	7·7
0·2	1·449	1·7	1·884	8·1
1	1·427	1·1	1·897	7·3

Table 3

Molecular refractions at 400°C

Substance	Meyer and Heck	Wagner	Bloom and Rhodes	Our measurements	Computed
$LiNO_3$	—	$10{\cdot}3_9$	—	$10{\cdot}9_1$	$10{\cdot}7_0$
$NaNO_3$	$11{\cdot}5_1$	$12{\cdot}1_9$	$11{\cdot}5_4$	$11{\cdot}5_3$	$11{\cdot}2_1$
KNO_3	$13{\cdot}6_0$	$13{\cdot}8_8$	$13{\cdot}5_7$	$13{\cdot}8_5$	$13{\cdot}2_5$

Table 4

Molecular refraction of the system $LiNO_3+NaNO_3$

N_1		n	M_R exp.	M_R comp.
1	1·457	1·717	$10{\cdot}9_1$	—
0·8	1·450	1·742	$11{\cdot}0_5$	$11{\cdot}0_6$
0·6	1·440	1·790	$11{\cdot}1_0$	$11{\cdot}1_7$
0·4	1·433	1·812	$11{\cdot}2_8$	$11{\cdot}3_0$
0·2	1·424	1·847	$11{\cdot}3_9$	$11{\cdot}4_3$
0	1·416	1·850	$11{\cdot}5_3$	—

Table 4 and 5 present the molecular refractions of the binary mixtures studied, at 400°C. Column headings are the same as above. The last column also contains the molecular refraction computed according to the rule of the mixtures

$$M_R = N_1 M_{R_1} + N_2 M_{R_2}, \tag{5}$$

Table 5

Molecular refraction of the system $LiNO_3 + KNO_3$

N_1	n		M_R exp.	M_R comp.
1	1·457	1·717	$10{\cdot}9_1$	—
0·8	1·444	1·741	$11{\cdot}5_0$	$11{\cdot}5_0$
0·6	1·438	1·768	$12{\cdot}1_4$	$12{\cdot}1_9$
0·4	1·431	1·783	$12{\cdot}8_2$	$12{\cdot}6_7$
0·2	1·422	1·803	$13{\cdot}2_8$	$13{\cdot}2_6$
0	1·414	1·824	$13{\cdot}8_5$	—

where M_{R_1} and M_{R_2} are the molecular refractions of the individual constituent salts, computed in the same conditions of temperature. The data in the tables indicate a good agreement between the values of the experimental molecular refractions and those computed according to the addition rule; the differences do not exceed the experimental errors. The same agreement results from figure 2, where molar fractions are represented in the abscissa and molecular refractions from the previous tables, on the ordinate.

The experimental values lie satisfactorily close to the lines determined by the additive rule.

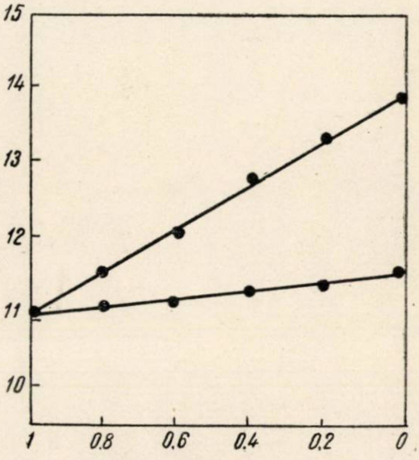


Fig. 2

CONCLUSIONS

1. Molecular refractions of binary mixtures of alkaline nitrates ($LiNO_3 + NaNO_3$ and $LiNO_3 + KNO_3$) result by adding up of the molecular refractions of the individual constituent salts.

2. The deformation action of the Li^+ ion, owing to its small ionic radius, does not appear in the refractometric behaviour of the studied mixtures.

Centre for Chemical Research
of the
Academy of the R.P.R.,
Section for physical chemistry,
Bucharest

REFERENCES

1. G. MEYER, A. HECK, Z. Phys. Chem., **100**, 316 (1922).
2. O. H. WAGNER, Z. phys. Chem., **131**, 409 (1928).
3. D. C. THURMOND, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3928 (1953).
4. H. BLOOM, D. C. RHODES, J. Phys. Chem., **60**, 791 (1956).
5. I. G. MURGULESCU, S. ZUCA, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **7**, *3*, 325 (1959).
6. I. G. MURGULESCU, Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., seria A, **1**, *1* (1949).
7. I. G. MURGULESCU, E. LAŢIU, Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., seria A, **4**, 409 (1949).

PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG ÜBER DAS VERHALTEN DER WASSERSTOFFIONEN DER SILICOWOLFRAMSÄURE*)

VON

R. RIPAN

MITGLIED DER AKADEMIE DER RUMÄNISCHEN VOLKSREPUBLIK

A. DUCA und A. MAGER

Ein besonderes Kennzeichen der Heteropolysäuren ist die große Anzahl von Wassermolekülen, mit denen sie kristallisieren (5–31 H_2O). Nach der thermischen Beständigkeit lassen sich drei Arten von Wassermolekülen unterscheiden [1]–[7]. Die Gegenwart des $(H_3O)^+$-Ions in den Molekülen dieser Verbindungen in festem Zustande wurde bereits von einer Reihe von Autoren festgestellt, wie Kraus [8], Bradley und Illingworth [9], Bernal [10], [11], Miheew und Spitzyn [12] u.a., die sie als Hydroxoniumsalze auffaßten.

Aus unseren thermogravimetrischen Untersuchungen der Neutralisations- und Zersetzungssysteme [13] kann ebenfalls auf die Existenz des Hydroxoniumions geschlossen werden.

In Anbetracht dieser Anschauungen über die Struktur der Heteropolysäuren in festem Zustande, führten wir papierchromatographische Untersuchungen in NaCl – gesättigter Lösung – durch, um die Wasserstoffionen der Silicowolframsäure zu verfolgen.

Dies wäre eine Fortsetzung und eine Vervollständigung unserer früheren Arbeiten über die Chromatographie der Heteropolysäuren [14]–[19].

Hierbei wäre es möglich, die dissoziierten Wasserstoffionen von dem Natriumsalz der Heteropolysäure zu trennen, das sich nach der Gleichung

$[Si.W_{12}O_{40}(OH_2)_x]\,H_4+4NaCl=[Si.W_{12}O_{40}(OH_2)_y]Na_4+4HCl$ bildet.

---

*) Vorgetragen am XVII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in München, September, 1959.

Die Chromatogramme zeigten, daß das Natriumsalz am Start verbleibt, während die dissoziierten Wasserstoffionen am Chromatogramm aufsteigen.

Es ist also möglich, auf papierchromatographischem Wege die dissoziierten Wasserstoffionen von dem ursprünglichen „Komplexradikal" der Silicowolframsäure zu trennen und so die beiden Anfangskomponenten einzeln zu untersuchen.

VERSUCHE

Unter Verwendung von Whatman-Papier Nr. 1 in NaCl — gesättigter Lösung — wurden Systeme chromatographiert, die für ein Mol Silicowolframsäure [Si—12 W] : (0—12) Mol NaOH enthielten, wobei die Konzentration in W konstant gehalten wurde ($T_W = 0,03278$). Nach dem Trocknen wurden die Chromatogramme mit einem Gemisch von 3 % igem KJO_3 und 5 % igem KJ zu gleichen Teilen besprüht, um die H^+-Ionen auf dem Chromatogramm sichtbar zu machen. Diese Chromatogramme sind in Bild 1 wiedergegeben.

Man erkennt 1—3 Abschnitte (von unten nach oben) mit P_1, P_2 und P_3 bezeichnet, in denen die Wasserstoffionen in Erscheinung treten.

Die Flecke im Abschnitt P_2, die sofort nach dem Entwickeln sichtbar werden, zeigen die dissoziierten H^+-Ionen der Silico-12 wolframsäure an, die vom Verhältnis [Si-12W] : NaOH = 1 : O bis zum Verhältnis [Si—12W] : NaOH = 1 : 4 abnehmen und bei letzterem verschwinden. Auf diese Art wird die bekannte starke Azidität nachgewiesen.

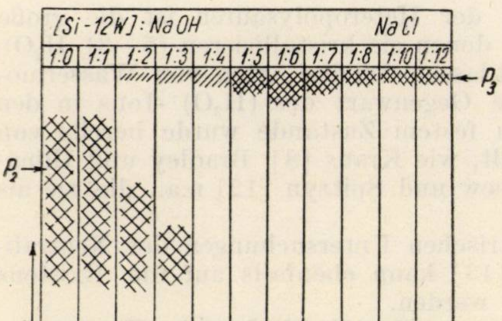


Bild 1. — Nachweis der Wasserstoffionen in den in gesättigter NaCl-Lösung chromatographierten Neutralisations- und Zersetzungssystemen der Silico-12, wolframsäure mit Natriumhydroxid [Si-12W] : (0—12) NaOH.

Die Flecke im Abschnitt P_1 werden erst 3—4 Stunden nach dem Besprühen sichtbar. Das Auftreten der Wasserstoffionen am Start, weist in erster Linie auf die Labilisierung des Anions im Laufe der Zeit.

Die Flecke im Abschnitt P_3 entsprechen den Wasserstoffionen einiger im Verlaufe der Neutralisation entstehenden Abbauprodukte der Silicowolframsäure.

Um die Lage des dem Silicowolframat : [Si—12W] und den Abbauprodukten entsprechenden Komplexradikals festzustellen, wurden dieselben Systeme unter den gleichen experimentellen Bedingungen chromatographiert; nach dem Trocknen wurden die Chromatogramme zunächst 20 Minuten in UV-Strahlen reduziert, dann mit dem entsprechenden Reagens besprüht und erneut 10 Minuten unter Einwirkung von UV-Strahlen reduziert.

Das Verhalten der Silicowolframsäure bei der Neutralisation und Zersetzung mit NaOH, [Si—12W)] : (0—12)NaOH ist in Bild 2 dargestellt.

In Bild 3 sind vergleichsweise die Chromatogramme der Perchlor-, Schwefel-, Phosphor-, Silico-12 wolframsäure und des Natriumwolframats wiedergegeben.

Die Chromatogramme in Bild 1 zeigen — im Vergleich zu denen von $HClO_4$, H_2SO_4, [Si—12W] und Na_2WO_4, die in Bild 3 dargestellt sind —

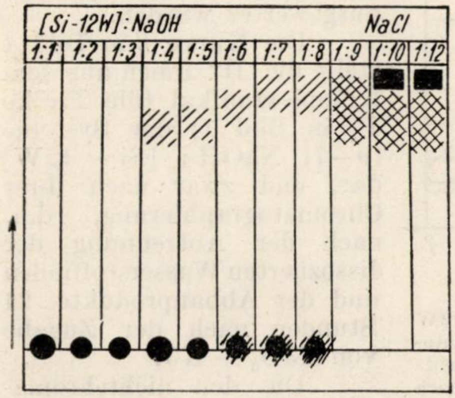


Bild 2. — Nachweis des Wolframs in den in gesättigter NaCl-Lösung chromatographierten Neutralisations- und Zersetzungssystemen der Silico-12 wolframsäure mit Natriumhydroxyd, [Si—12W] : (0—12) NaOH.

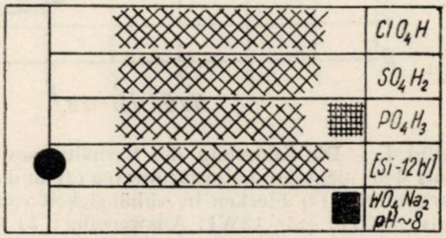


Bild 3. — Nachweis der Wasserstoffionen der in gesättigter NaCl-Lösung chromatographierten Perchlor-, Schwefel-Phosphor-, Silico-12 wolframsäure und des Natriumwolframats.

für die dissoziierten Wasserstoffionen eine tiefere Lage als für die Radikale WO_4^{2-}, PO_4^{3-} usw. Dieser Umstand berechtigt uns, die Hydratation der dissoziierten Wasserstoffionen anzunehmen, was in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Untersuchungen an festen Verbindungen steht.

Die mit P_1 (H^+ aus dem Komplexradikal) und P_2 (dissoziierte H^+-Ionen) (Bild 1) bezeichneten chromatographischen Flecke sowie die nichtchromatographierten * Flecke (der Neutralisations- und Zersetzungssysteme [Si-12W] : (0-12) NaOH wurden quantitativ untersucht: in Lösung photokolorimetrisch, direkt auf dem chromatographischen Papier photometrisch.

1. PHOTOKOLORIMETRISCHE BESTIMMUNGEN

Die Papierstücke mit den chromatographierten und nichtchromatographierten Flecken wurden in kleine Stücke geschnitten und in Zentrifugenröhrchen mit $KJO_3 + KJ$ versetzt, eine bestimmte Zeit heftig umge-

* Das gleiche Lösungsvolumen wird auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgebracht, ohne chromatographiert zu werden.

schüttelt und vor der Bestimmung zentrifugiert. Die Ergebnisse wurden nach einer mit Schwefelsäure gleicher Normalität und unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommenen Eichkurve berechnet und sind in Bild 4 wiedergegeben.

Die Kurve *1* in Bild 4 stellt die Ergebnisse in H^+-Ionen der Systeme (0-7)NaOH : [Si-12W] dar, und zwar der nichtchromatographierten Flecke, die 24 Stunden nach dem Zusatz von KJO_3 + KJ ausgewertet wurden.

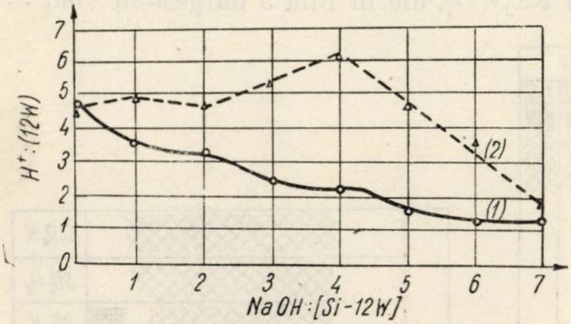


Bild 4. — Die Änderung des Verhältnisses H^+ :12W aus den nichtchromatographierten (*1*) und chromatographierten (*2*) Flecken in Abhängigkeit vom Verhältnis NaOH : [Si—12W] ; Auswertung : 24 Std. nach Zusatz des (KJO_3 + KJ)-Reagens.

Die Kurve *2* in Bild 4 stellt die H^+-Ionen aus dem Komplexradikal (die Flecke P_1 in Bild 1) der Systeme (0—7) NaOH : [Si — 12W] dar, und zwar nach ihrer Chromatographierung, d.h. nach der Abtrennung der dissoziierten Wasserstoffionen und der Abbauprodukte, 24 Stunden nach der Zugabe von KJO_3 + KJ.

Die den nichtchromatographierten Flecken entsprechende Kurve *1* in Bild 4 hat einen gedämpft sinusoidalen Verlauf und fällt in dem gleichen Maße wie das Verhältnis NaOH : [Si—12W] steigt.

Die den chromatographierten Flecken (P_1, Bild 1) entsprechende Kurve *2* in Bild 4 läßt 3 wichtige Abschnitte erkennen :

— Von [Si—12W] (pH = 1,6) bis [Si—12W] : 2NaOH (pH = 1,8) bleiben die für H^+ gefundenen Werte beiläufig konstant.

— Vom Verhältnis [Si—12W] : 2NaOH (pH = 1,8) bis [Si—12W] : 4NaOH (pH = 4,3) steigen die H^+-Werte plötzlich an, um dann

— vom Verhältnis [Si—12W] : 4NaOH (pH = 4,3) bis [Si—12W) : 7NaOH (pH = 5,7) wieder steil abzufallen.

Als Differenz der H^+-Werte der Kurven *1* und *2* — Bild 4 — findet man $4H^+$ für das Verhältnis 4 NaOH : [Si—12W].

Dieses Verhalten könnte auch die Fähigkeit der [Si—12W] erklären, mit der „maximalen Wertigkeit'' 8 aufzutreten, nach vorangehender Neutralisation der 4 starken Wasserstoffionen.

2. DIREKTE BESTIMMUNGEN AUF CHROMATOGRAPHISCHEM PAPIER (PHOTOMETRISCH)

Um mit den in Lösung gefundenen Ergebnissen vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die nichtchromatographierten und die in gesättigter NaCl-Lösung chromatographierten Flecke der Neutralisations- und Zersetzungssysteme [Si—12W] : (0—8) NaOH photometriert, nach vor-

herigem Besprühen mit Kaliumjodat und jodid. Die Bestimmungen wurden nach verschiedenen Zeitabständen durchgeführt und die Absorbtionswerte in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis NaOH : [Si—12W] dargestellt.

Die nichtchromatographierten Flecke wurden sofort, ferner nach 2—3 Min., nach 14 Std., nach 20 und nach 45 Tagen nach Besprühen mit dem Reagenz ausgewertet. In den beiden ersten Fällen stellt man aus der graphischen Darstellung eine plötzliche Abnahme der Absorbtion in der Neutralisationsreihe (0—4)NaOH : [Si—12W] fest. Bei den Verhältnissen (4—8) NaOH :[Si—12W] können auf dem Papier keine Flecke beobachtet werden. Die graphischen Darstellungen der nach 14 Std. bzw. nach 45 Tagen durchgeführten Bestimmungen zeigen jeweils einen Knickpunkt für das Verhältnis [Si—12W] : 3NaOH bzw. [Si—12W] : 4NaOH.

Die den dissoziierten H^+-Ionen entsprechenden chromatographierten Flecke P_2 (Bild 1) wurden nach 3—4 Min. nach dem Besprühen mit dem Reagens, die Flecke P_1 (Bild 1) nach 14 Std. und nach 21 Tagen ausgewertet. Die graphische Darstellung der Ergebnisse der nach 14 Std. photometrierten Flecke P_1 zeigt einen Knickpunkt für das Verhältnis [Si—12W] : 3NaOH während bei den nach 21 Tagen photometrierten Flecken ein Knickpunkt dem Verhältnis [Si—12W] : 4NaOH entspricht (Bild 5).

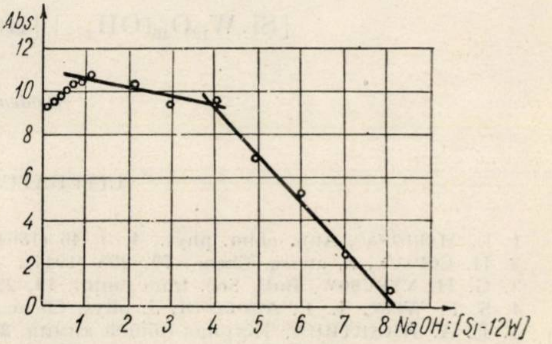


Bild 5. — Photometrische Bestimmungen der den Neutralisations- und Zersetzungssystemen [Si—12W] : (0—8) NaOH entsprechenden Flecke; Chromatographierung in gesättigter NaCl-Lösung und Auswertung 21 Tage nach Besprühen mit den Reagenzien.

Bei einigen Versuchsreihen steigen die Absorptionswerte von [Si—12W] bis [Si—12W] : : 2NaOH etwas an.

Abschließend ergibt sich also :

1) daß in NaCl — gesättigter Lösung — auf papierchromatographischem Wege die Möglichkeit der Trennung der dissoziierten H^+-Ionen vom ursprünglichen „Komplexradikal" gegeben ist, so daß dann die beiden Komponenten einzeln untersucht werden können.

Die dabei ablaufende Reaktion wird schematisch durch die Gleichung:

$$[Si.W_{12}O_{40}(OH_2)_x]H_4 + 4NaCl = [Si.W_{12}O_{40}(OH_2)_y]Na_4 + 4HCl$$

wiedergegeben; man erhält also das Na-Salz der Silicowolframsäure.

2) Die chromatographischen Flecke der dissoziierten Wasserstoffionen zeigen — im Vergleich mit der Lage der Radikale PO_4^{3-}, WO_4^{2-} usw. — daß diese hydratiert sind.

3) Die Anzahl der unter den gegebenen Umständen dissoziierten Wasserstoffionen beträgt 4 für 1 Molekül Silicowolframsäure, in Überein-

stimmung mit anderen physikalisch-chemischen Untersuchungen. Desgleichen lassen die graphischen Darstellungen der photokolorimetrischen und photometrischen Bestimmungen (in Lösung bzw. direkt auf dem chromatographischen Papier) der Systeme [Si—12W] : (0—8) NaOH (Flecke mit $R_f = 0{,}0$) die Existenz eines dem Verhältnis [Si—12W] : : (3—4) NaOH entsprechenden Umwandlungspunktes erkennen.

4. Die aus dem Komplexradikal hervorgegangenen H^+-Ionen der Silicowolframsäure haben einen p_K — Wert $\gg 12{,}67$ (verglichen mit Na_2HPO_4) und zeigen im Laufe der Zeit die Labilisierung des Komplexradikals an.

Dieses Verhalten könnte auch die Fähigkeit der [Si—12W] erklären, mit der „maximalen Wertigkeit" 8 aufzutreten, nach vorangehender Neutralisation der 4 starken Wasserstoffionen. Zwischen den der „Anfangswertigkeit" 4 und den der „maximalen Wertigkeit" 8 entsprechenden Verbindungen bestehen jedoch strukturelle Unterschiede. Wahrscheinlich gehören die letzteren in die Klasse der überkomplexen Verbindungen.

5) Unter Berücksichtigung der Wassermoleküle des Komplexradikals und der Hydratation der dissoziierten Wasserstoffionen, kann die Silicowolframsäure — in Lösung — wie folgt formuliert werden:

$$[Si.W_{12}O_{40}(OH_2)_x]\ [H(OH_2)_n]_4 . zH_2O$$

Institut für Chemie, Cluj
Akademie der Rumänischen Volksrepublik

LITERATUR

1. L. MARIGNAC, Ann. chim. phys., **4**, *3*, 46 (1864).
2. H. COPAUX, Z. anorg. Chem., **70**, 298 (1911).
3. G. H. VYRUBOW, Bull. Soc. franc. min., **19**, 229 (1896).
4. S. F. WEST, L. F. AUDRIETH, J. phys. Chem., 59, 1069 (1955).
5. E. A. НИКИТИНА, Журнал общей химии, **21**, 1181, 1305 (1951).
6. — Журнал общей химии, **26**, 621 (1956).
7. Е. РОДЭ, ДАН, **119**, 953 (1958).
8. KRAUS, Z. Kristallogr., **91**, 42 (1935).
9. A. BRADLEY, J. ILLINGWORTH, Proc. Roy. Soc., *A 157*, 113 (1936).
10. J. D. BERNAL, J. Chim. phys., **50**, C_1 (1953).
11. Ж. Д. БЕРНАЛ, Успехи химии, *25*, 643 (1956).
12. Н. Б. МИХЕЕВ, В. И. СПИЦИН, Ж. неорг. хим., **3**, *10*, 2320 (1958).
13. R. RIPAN, A. DUCA, G. KISS, Studii şi cercetări Chimie (Cluj), Acad. R.P.R., **11**, *1*, 43 (1960).
14. R. RIPAN, A. DUCA, R. PALADI, D. STĂNESCU, A. MAGER, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1507.
15. — Bull. Soc. chim. France (1958), 1514.
16. R. RIPAN, A. DUCA, D. STĂNESCU, Bull. Soc. chim. France, **1959**, 569.
17. — Bull. Soc. chim. France **1959**, 1984.
18. R. RIPAN, A. DUCA, M. PUŞCAŞU, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 773.
19. R. RIPAN, A. DUCA, D. STĂNESCU, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 778.

SELS COMPLEXES DE L'ACIDE AURINTRICARBONIQUE (4′·4″-DIOXYFUXONETRICARBONIQUE)

PAR

R. CERNĂTESCU

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

MARGARETA PONI, M. PAPAFIL, M. BOSTAN, M. MOTĂȘ

et I. ZAHARIA

Nous présentons dans cette note un résumé de nos recherches concernant les sels complexes formés par l'acide aurintricarbonique avec des sels des métaux lourds, en présence de diverses bases [1] — [5].

Dans les 5 notes déjà parues, nous avons présenté 58 nouveaux complexes de l'acide aurintricarbonique dont nous donnons un tableau ci-après.

Les hypothèses sur leur constitution sont fondées seulement sur les analyses chimiques. Nous espérons les voir confirmer par les déterminations physico-chimiques qui vont clore cette étude.

Ces corps étant très stables, nous nous sommes proposé d'établir aussi des méthodes analytiques de dosage des métaux qui entrent dans leurs combinaisons, ce qui fera l'objet d'une prochaine note.

Les sels simples que fournit l'acide aurintricarbonique avec des métaux ont été peu étudiés. Leur composition n'est pas toujours très connue, même la composition de ceux qu'on emploie fréquemment, spécialement lorsqu'ils forment des laques, comme par exemple le sel d'aluminium, utilisé pour le microdosage de ce métal.

Les sels complexes de cet acide n'ont pas encore été étudiés ; c'est ce qui nous a déterminés à entreprendre cette étude.

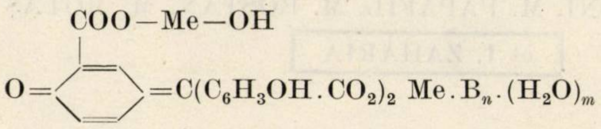
Comme méthode générale de préparation, on part du sel d'ammonium de l'acide aurintricarbonique qui est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud. On ajoute à la solution la base et l'on traite à chaud par la solution du sel métallique.

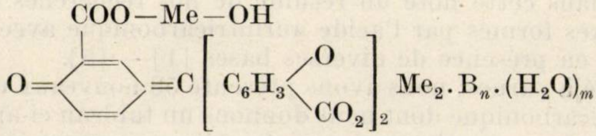
Lorsque la base est peu soluble dans l'eau, on emploie comme dissolvant les alcools méthylique ou éthylique étendus d'eau. Tous les produits sont colorés en rouge de diverses nuances, selon la nature du métal.

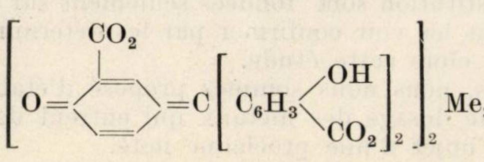
À titre d'exemple, nous donnons une méthode de préparation de nos sels : On dissout 1,5 g $SO_4Cu.\ 5H_2O$ dans l'eau, à froid. Le sel d'ammonium de l'acide aurintricarbonique (1 g) est dissout dans l'alcool étendu d'un peu d'eau, on ajoute de la pyridine et on mélange le tout avec la première solution; on chauffe à l'ébullition en agitant. Après refroidissement, on sépare le précipité à la trompe à vide, on lave à l'eau, avec quelques gouttes de pyridine, ensuite à l'alcool et enfin à l'éther. On laisse sécher à l'air. On obtient une substance colorée en rouge-grenat.

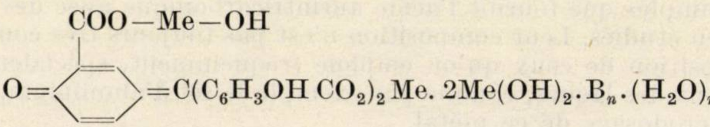
On observe une tendance à la formation de sels basiques, ayant un petit nombre de molécules de base et, généralement, un grand nombre de molécules d'eau, dont une partie est éliminée à une température assez basse (50°—60°C), tandis que les autres molécules pourraient être fixées en partie coordinativement. En outre, pour certains composés, à côté de molécules de base et d'eau reliées coordinativement au métal, nous avons obtenu aussi des molécules d'hydroxyde métallique reliées coordinativement par les électrons libres de l'oxygène.

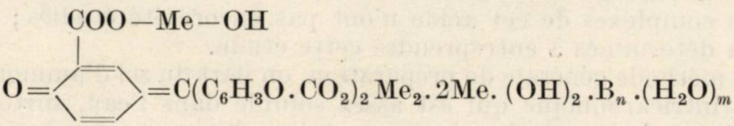
Nous présentons ci-dessous les types de constitution des sels obtenus par nous et, pour finir, le tableau des 58 sels, mentionnés plus haut.

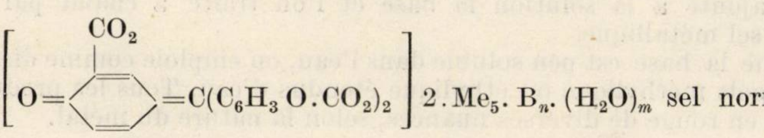
1. 

2. 

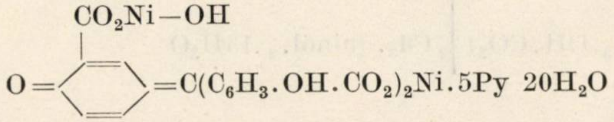
3. 

4. 

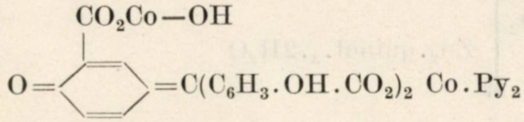
5. 

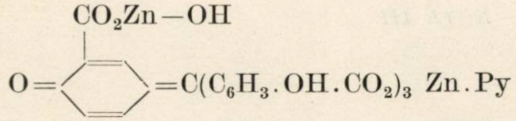
6.  sel normal

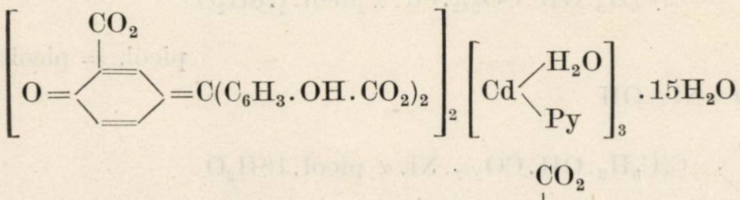
NOTE I

1. 

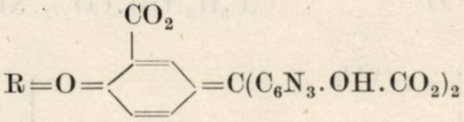
Py = pyridine

2. 

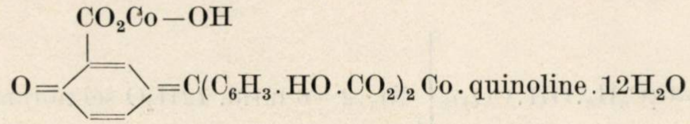
3. 

4. 

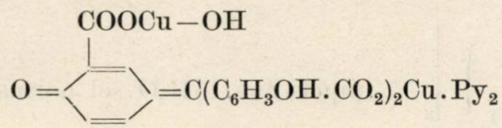
5. HO Mn_5R_3 $Py_3.20H_2O$

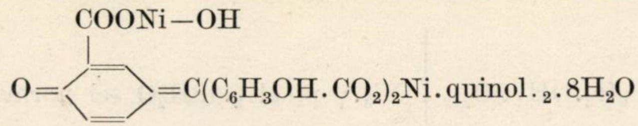


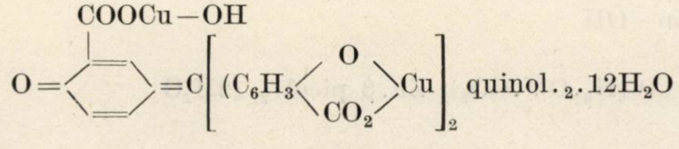
6. HO Mn_5R_3 Quinoline$_2.18H_2O$

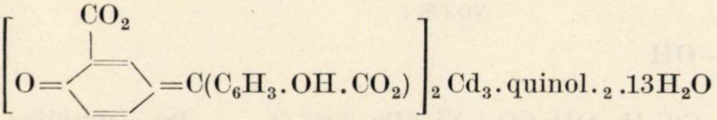
7. 

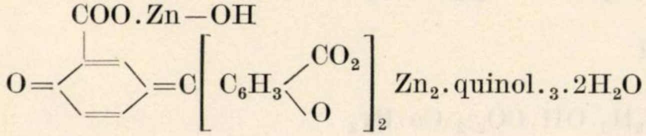
NOTE II

1. 

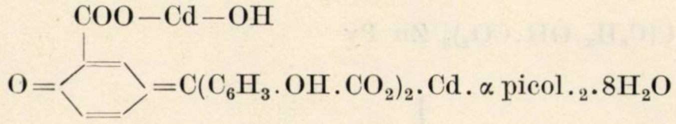
2. 

3. 

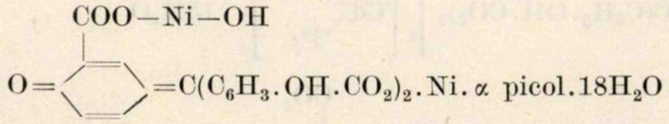
4. 

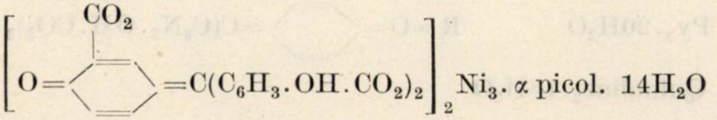
5. 

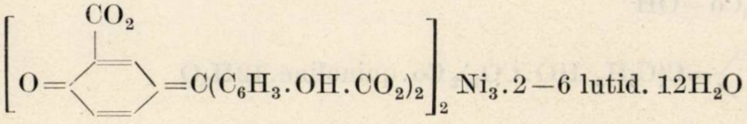
NOTE III

1. 

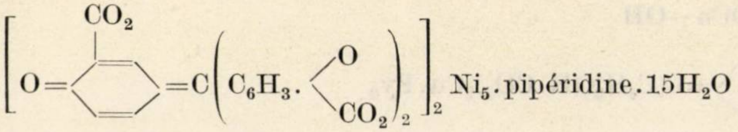
picol. = picoline

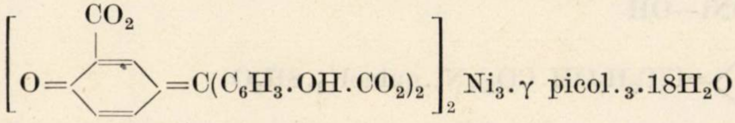
2. 

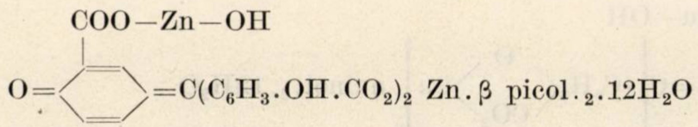
3.  sel normal

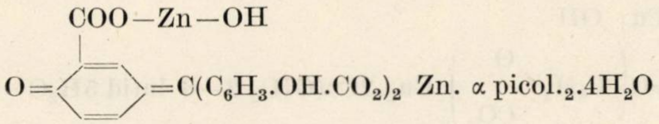
4.  sel normal

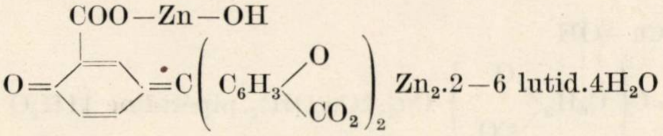
lutid. = lutidine

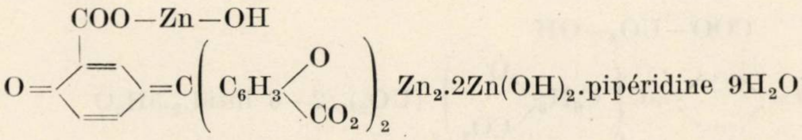
5.  sel normal

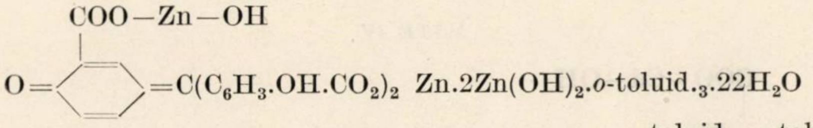
6.  sel normal

7. 

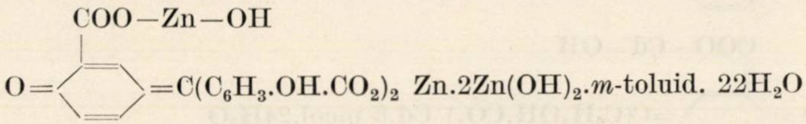
8. 

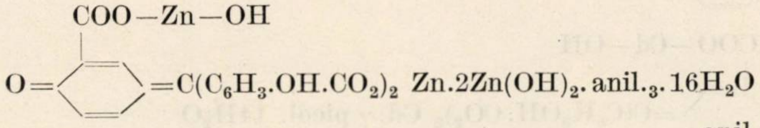
9. 

10. 

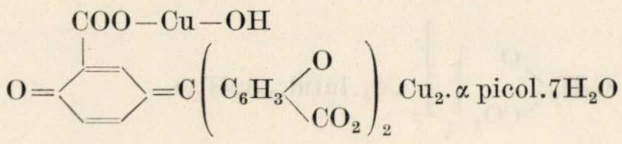
11. 

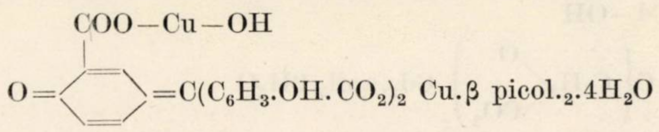
toluid. = toluidine

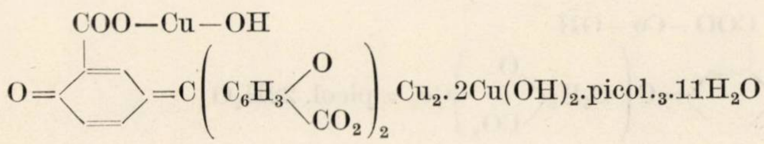
12. 

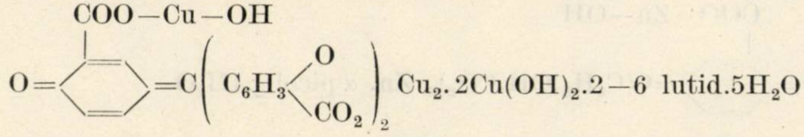
13. 

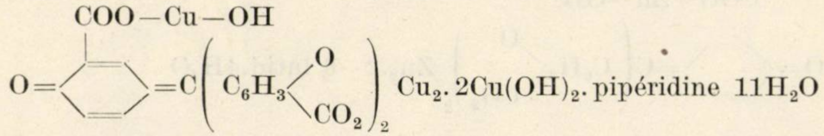
anil. = aniline

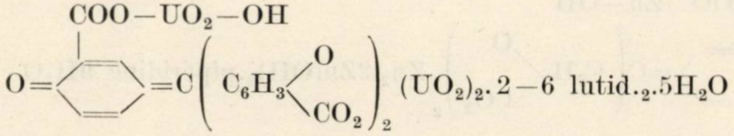
14. 

15. 

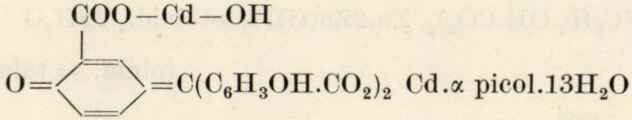
16. 

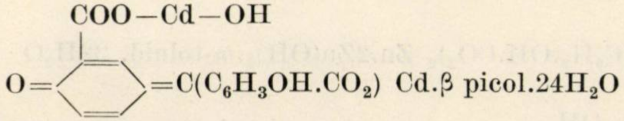
17. 

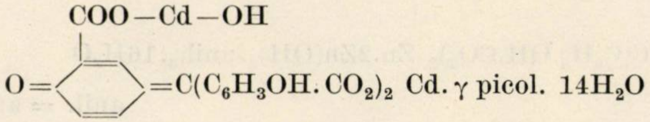
18. 

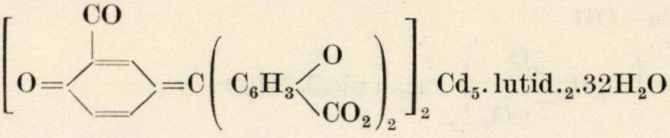
19. 

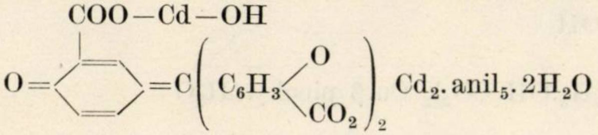
NOTE IV

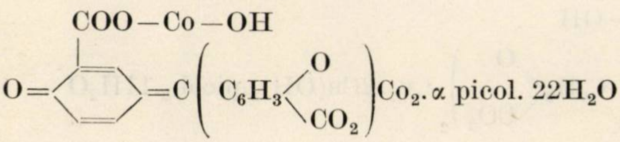
1. 

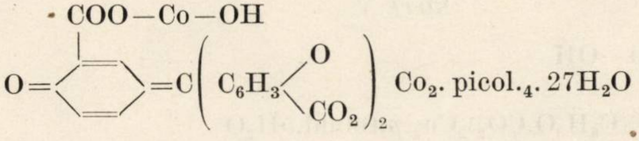
2. 

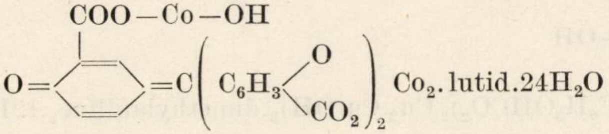
3. 

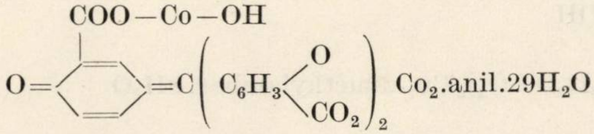
4. 

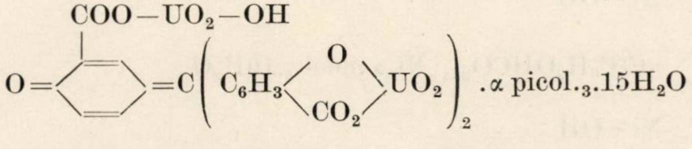
5. 

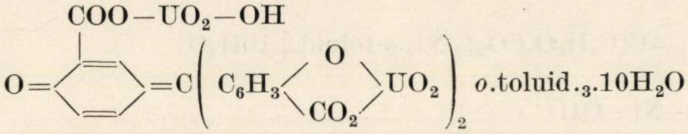
6. 

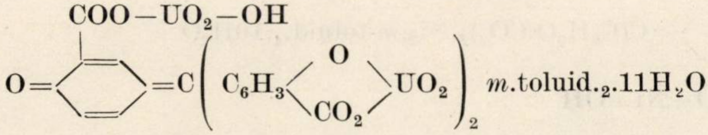
7. 

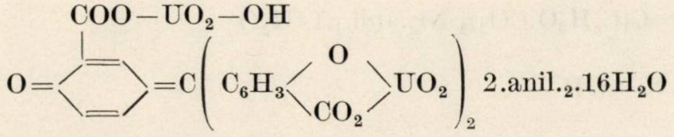
8. 

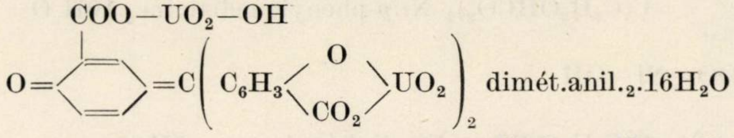
9. 

10. 

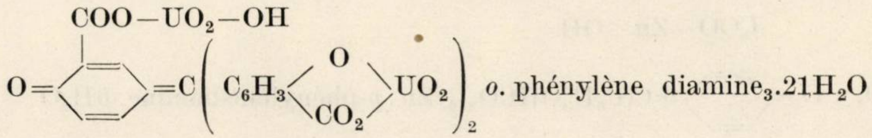
11. 

12. 

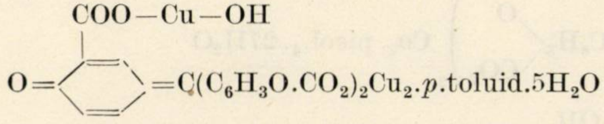
13. 

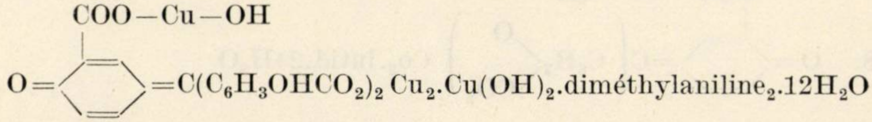
14. 

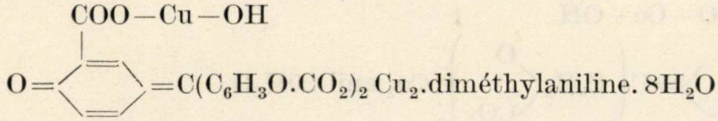
dimét. anil. = diméthylaniline

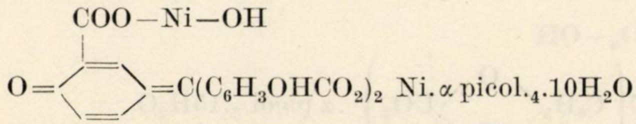
15. 

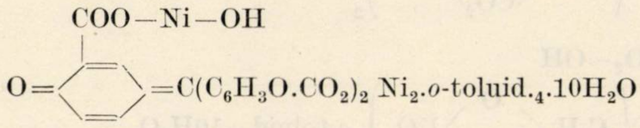
NOTE V

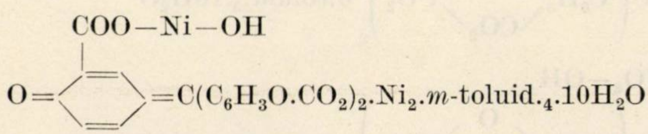
1. 

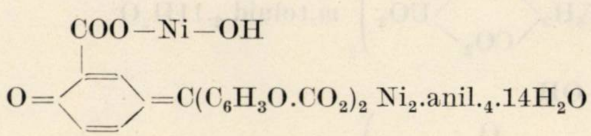
2. 

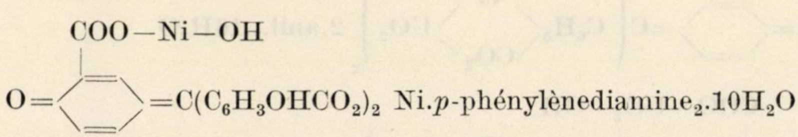
3. 

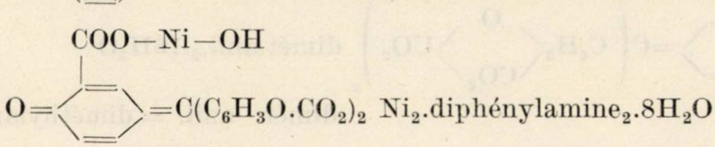
4. 

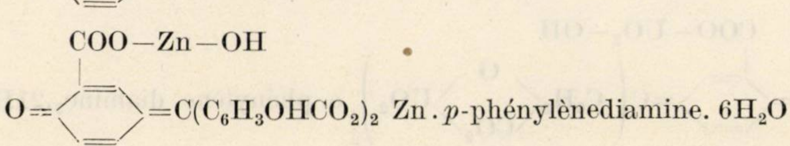
5. 

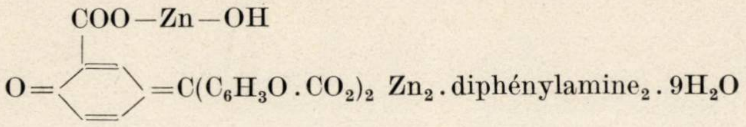
6. 

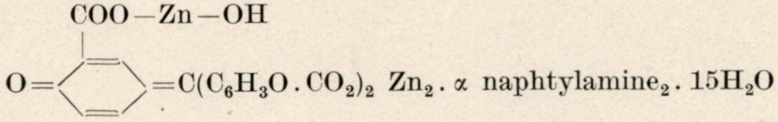
7. 

8. 

9. 

10. 

11. 

12. 

Académie de la République Populaire Roumaine,
Filiale de Jassy,
Institut de Chimie « Petru Poni »

Université « Al. I. Couza » de Jassy,
Chaire de chimie inorganique

BIBLIOGRAPHIE

1. R. CERNĂTESCU, MARGARETA PONI, M. BOSTAN, Comunicările Academiei R.P.R., **5**, *1* (1955).
2. — Revista Universităţii « Al. I. Cuza » şi Inst. Politeh. Iaşi, **2**, *1—2* (1955).
3. R. CERNĂTESCU, MARGARETA PONI, M. PAPAFIL, M. BOSTAN, Studii şi cerc. ştiinţ., Acad. R.P.R., Filiala Iaşi, *2* (1958).
4. — Studii şi cerc. ştiinţ., Acad. R.P.R., Filiala Iaşi, *2* (1958).
5. R. CERNĂTESCU, MARGARETA PONI, M. PAPAFIL, M. MOTĂŞ, I. ZAHARIA, Sesiunea ştiinţifică a Universităţii « Al. I. Cuza », Iaşi, 26—28 septembre 1959.

ДЕЙСТВИЕ ПРОЛИНА НА АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

Е. МАКОВСКИЙ
ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЙ ЧЛЕН АКАДЕМИИ РНР,
и ОДЕТТ ЗАХАРИЯ

Проведенные опыты показали, что *l*- пролин, при введении его в тело животных, может превращаться в глутаминовую и другие аминокислоты. Так, например, М. Р. Штеттен и Р. Шенгеймер [1] констатировали, что после введения меченого *l*- пролина, N^{15} и D, появляется глутаминовая кислота, содержащая значительные количества D. Указание на то, что превращение пролина в глутаминовую кислоту является окислительным процессом, дано в работах Дж. В. Таггарта и Р. Б. Кракауера [2], П. Рико [3], Г. Вейль-Малерба и Г. А. Кребса [4], М. Небера [5], которые выявили и пролиноксидазное действие на почках и печени крыс, а также на почках кролика и морской свинки.

В случае растительных организмов, положение еще не выяснено. Например, В. Б. Лумис [6], ссылаясь на превращение пролина в гидроксипролин, констатированное у животных Н. Р. Штеттеном и Р. Шенгеймером [1], утверждает, что не существует доказательств о протекании подобных превращений в растениях, а Б. Ф. Фолкс [7], изучая изменения, происходящие в аминокислотах во время прорастания семян ячменя, только на основании аналогии с окислением пролина в животном организме предполагает, что в этом случае также возможен переход пролина в глутаминовую кислоту.

Поэтому исследование возможного превращения пролина в глутаминовую кислоту в растениях представляет интерес. С этой целью можно было бы вводить пролин в растения, не содержащие его среди свободных аминокислот; в случае, если пролин переходит в глутаминовую кислоту, то с течением времени, с уменьшением количества введенного пролина должно происходить повышение количества глутаминовой кислоты. Но так как глутаминовая кислота играет важней-

шую роль в азотном обмене, принимая участие в синтезе различных аминокислот и белков [7], то после введения пролина непосредственно в растения являлось целесообразным определять не только содержание глутаминовой кислоты, но и аминокислот вообще, равно как и содержание белков.

Для подбора подходящих растений, не содержащих пролина, среди свободных аминокислот, был проведен ряд предварительных опытов на соках, экстрагированных из листьев баклажан, перцев, томатов, подсолнечника, а также некоторых других растений, как Tagetes erectus, Zinnia elegans, Impatiens balsamina. Было установлено, что из изученных растений только сок листьев подсолнечника не содержит пролина среди свободных аминокислот *). Поэтому, решили выбрать в качестве опытного материала ростки подсолнечника сорта Жданов 8281, в возрасте 4—6 недель. Для введения пролина мы применяли капиллярный метод [9], который оказался подходящим для изучения некоторых аспектов биохимизма растений [10], [11], а для того, чтобы проследить за введенным в растения пролином, была использована техника нисходящей хроматографии.

Опыты проводились на серии контрольных растений, на двух других сериях растений, в которые вводили *l* — и соответственно *dl* -пролин 0,2 М в дистиллированной воде, а также на третьей серии растений, в которую вводили дистиллированную воду, также капиллярным методом. Количество поглощенного растением раствора равнялось 1,6—3,0 мл (36—70 мг пролина). Анализы проводились через 6—8 дней после введения пролина и воды, а также спустя 5—6 дней после прекращения их введения. С целью выполнения хроматографического анализа было проведено экстрагирование свободных аминокислот отдельно в листьях, стеблях и корнях, пользуясь методом П. Буланже и Ж. Бизерта [12], видоизмененным соответственно условиям работы.

Свежий, предварительно взвешенный материал, высушивают в вакуум-эксикаторе и растирают с кварцевым песком; затем проводят 5 последовательных экстрагирований 10 мл солянокислого ацетона (1 мл соляной кислоты 10 Н на 100 мл ацетона); собранные экстракты центрифугируют, выпаривают на водяной бане, а остаток количественно переводят возможно меньшим объемом воды в небольшую разделительную воронку, в которой производят экстрагирование эфиром; водный слой высушивают в вакуум-эксикаторе, а затем, после добавления небольшого количества дистиллированной воды (0,1—0,2 мл, в зависимости от количества содержащихся в материале аминокислот) его используют для хроматографического анализа.

В качестве элюента мы применяли смесь н-бутанола с уксусной кислотой и водой (4 : 1 : 5) [13]. Принимая во внимание, что, в условиях проявления хроматограмм нингидрином, пролин дает характерное желтое пятно, его можно было распознать без труда.

---

*) Следует отметить, что, хотя вопросу аминокислот растений было посвящено много исследований [8], все же, авторы, в использованной ими литературе, не нашли таблиц или других подобных указаний, из которых следовало бы, в каких растениях не содержится свободного пролина, и которые помогли бы на этом основании выбрать подходящее и доступное для опытов растение.

Из полученных для четырех серий хроматограмм (каждый вариант состоит из 4—5 растений) вытекает, что у контрольных растений, а также и у тех, в которые вводили дистиллированную воду, пролин отсутствует, а у растений, которым вводили последний и вытяжки из листьев и стеблей дают характерное, сильно окрашенное желтое пятно. Практически не удалось идентифицировать пролин в корнях указанных растений. У растений, анализированных спустя 5—6 дней после прекращения введения пролина, характерное пятно становится меньшим и слабее окрашенным. В то же время в листьях наблюдается некоторое усиление окраски пятна, соответствующего глутаминовой кислоте.

Принимая во внимание, что листья подсолнечника содержат значительные количества свободной глутаминовой кислоты, так что оценка степени интенсивности окраски соответствующего пятна могла бы быть субъективной, было проведено также и определение глутаминовой кислоты. С этой целью был применен метод хромотографического поглощения на колонке окиси алюминия, описанный В. Л. Кретовичем и А. А. Бунделем [14] для дикарбоновых аминокислот. Следует отметить, что, применяя этот метод, вместе с глутаминовой определялась также и аспарагиновая кислота, но это не изменяет интересующих в данном случае заключений. В самом деле, даже если возрастание содержания дикарбоновых кислот являлось бы следствием возрастания также и количества аспарагиновой кислоты, эта последняя, которая, согласно утверждению и П. Рико [3], не принимает участия в цикле превращения пролина, получается, повидимому, из глутаминовой кислоты путем трансаминирования.

Для выполнения указанных исследований были использованы те же растения как и в предыдущих опытах, в которые вводили *l* — и, соответственно, *dl* -пролин 0,2 М, в указанных выше условиях. Было выполнено 5 серий опытов (3 серии с введением *dl* -пролина и 2— *l*-пролина); каждый вариант состоял из 3—6 растений. Для каждого растения проводили отдельные анализы его листьев.

Экстрагирование аминокислот проводили на свежем, предварительно взвешенном и растертом с дистиллированной водой материале. В водном экстракте осаждали белки трихлоруксусной кислотой, а в полученном фильтрате определяли дикарбоновые аминокислоты. Полученные результаты приводили затем к одному грамму сухого материала.

Из выполненных анализов следует, что у всех растений, в которые вводили пролин, возрастает количество дикарбоновых аминокислот, что является подтверждением возможности превращения пролина в глутаминовую кислоту также и в растительном организме. Для иллюстрации даются в табл. 1 результаты одной из 5 исследованных серий.

Принимая во внимание, что под влиянием пролина не исключена возможность образования в растениях других аминокислот либо прямым путем, либо косвенно — при посредстве глутаминовой кисло-

ты было произведено также и определение общего количества аминокислот в тех же растениях, которые были использованы для определения дикарбоновых аминокислот.

Таблица 1

Изменение азота дикарбоновых аминокислот в листьях в одной из 5 серий опытов, выполненных на растениях подсолнечника сорта Жданов 8281 в результате введения *dl*-пролина

Вариант	мг азота на 1 г сухого материала			Среднее
Контрольная проба	2,3	2,6	2,5	2,4
dl-пролин	3,6	4,7	4,9	4,4

Определение общего количества аминокислот (включая глутаминовую) было проведено по методу Д. Туверкалова, описанному А.Н.Белозерским[15], в аликвотной части (5 мл) фильтрата, полученного после осаждения белков. Следует отметить, что введенный в растение пролин нельзя определять этим путем, потому что соответствующий реактив, а именно азотистая кислота не освобождает иминовой группы пролина [16]. Количество аминового азота приводилось в начале к общему объему, а затем к 1 г сухого материала.

Для всех растений, в которые вводили пролин, общее количество аминокислот значительно возросло, как показано на таблице 2, представляющей результаты одной из 5 серий исследованных растений. Тот факт, что, вследствие поглощения 4—7 мг азота, соответствующего количеству проникшего во все растение пролина, имеет место значительное повышение общего содержания аминокислот листьев, дает право предполагать, что, кроме превращения в глутаминовую кислоту, пролин вызывает либо прямо, либо косвенно — при посредстве глутаминовой кислоты — и другие процессы, ведущие к увеличению общего количества аминокислот.

Таблица 2

Изменение аминового азота листьев в одной из 5 серий опытов, выполненных на растениях подсолнечника сорта Жданов 8281 в результате введения *l*-пролина

Вариант	мг азота на 1 г сухого материала				Среднее
Контрольный опыт	4,1	4,0	5,6	4,5	4,5
l-пролин	7,0	7,3	16,0	6,0	9,0

Пролин приводит также к возрастанию количества белков. Действительно, определяя азот белков, осажденных трихлоруксусной кислотой в указанных выше условиях, по методу, предложенному

А. Н. Белозерским [15], следует, согласно данным таблицы 3, что белковый азот растений, в который вводили *dl* — и, соответственно, *l* — пролин, значительно возрастает.

Таблица 3

Изменение белкового азота листьев в опытах, проведенных на растениях подсолнечника сорта Жданов 8281, в результате введения *dl* - и, соответственно, *l* - пролина

Вариант	мг белкового азота на 1 г сухого материала								Среднее
Контрольная проба	14,0	24,8	24,6	17,3	18,2	16,2	20,6	21,7	19,6
dl— и *l*—пролин	17,0	26,2	30,6	20,0	19,0	28,5	23,0	24,6	23,6

В заключение, применяя капиллярный метод для исследования обмена пролина, введенного в растения подсолнечника, было констатировано, что пролин играет роль как в биохимизме аминокислот, так и в биохимизме белков. Как и в случае животной ткани, пролин вызывает в листьях подсолнечника возрастание содержания глутаминовой кислоты, общего содержания аминокислот, а также и белков.

Полученные результаты следует считать пока лишь качественными; последующие исследования позволят уточнить роль пролина в этих процессах.

Институт Биохимии Академии РНР

ЛИТЕРАТУРА

1. M. R. STETTEN, R. SCHOENHEIMER, *The metabolism of l-proline studied with the aid of deuterium and isotopic nitrogen.* J. Biol. Chem., **153**, 113 (1944).
2. J. V. TAGGART, R. B. KRAKAUR, *Studies on the cyclophorase system. The oxidation of proline and hydroxyproline.* J. Biol. Chem., **177**, 641 (1949).
3. P. RICAUD, *Etude de l'oxydation enzymatique de la proline.* Bull. Soc. Chim. biol., **36**, 827 (1954).
4. H. WEIL-MALHERBE, H. A. KREBS, *Metabolism of aminoacids. The conversion of proline into glutamic acid in kidney.* Biochem. J., **29**, 2077 (1935).
5. M. NEBER, *Über den Abbau von Prolin im Tierkörper.* Hoppe Seyler's Zeitschr. für physiol. Chemie, **240**, 70 (1936).
6. W. D. LOOMIS, *Relationships of glutamic acid, proline, hydroxyproline and ornithine.* в W. RUHLAND : *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Springer Verlag, Berlin, 1958, **8**, 228.
7. B. F. FOLKES, *Amino-acid interconversion during the germination of barley grains.* Biochem. J., **49**, XXVII (1951).
8. H. S. MC. KEE, *Nitrogen metabolism in leaves*, в W.RUHLAND : *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Springer Verlag, Berlin, 1958, **8**, 522.
9. E. MACOVSCHI, *Metoda capilară pentru introducerea compuşilor chimici şi produşilor biologici în corpul plantelor.* Comunicările Acad. R.P.R., **8**, *2*, 96 (1958).
10. E. MACOVSCHI, O. ZAHARIA, L. BUZILĂ, *Asimilarea azotatului de amoniu introdus în plante de tomate prin metoda capilară*, Studii şi cercetări de biochimie, **2**, *1*, 17 (1959).

11. V. FRUNZETI, L. BUZILĂ, E. BLEOANCĂ, *Introducerea unor soluții în plante prin metoda capilară*. Studii şi cercetări de biochimie, **2**, *3*, 285 (1959).
12. P. BOULANGER, G. BISERTE, *Chromatographie de partage des aminoacides libres du plasma sanguin*. Bull. Soc. Chim. biol., **11**, 696 (1949).
13. S. M. PARTRIGE, *Filter-paper partition, chromatography of sugars*. Biochem. J., **42**, 238 (1948).
14. В. Л. КРЕТОВИЧ, А. А. БУНДЕЛ, *Хроматографическое определение бикарбоновых аминокислот в растениях*, ДАН СССР, **41**, *5*, 861 (1948).
15. А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ, Н. И. ПРОСКУРЯКОВ, *Практическое руководство по биохимии растений*, 1951, 127.
16. W. GROSSMAN, P. STADLER, *Gasometrische Bestimmung der Aminosäuren. Methoden der Fermentforschung*, том 2, Georg Thieme-Verlag, Leipzig, 1940, стр. 1107.

К ВОПРОСУ О КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ СИСТЕМ: МЫЛА—КРЕЗОЛ—ВОДА. XI*)

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ РИЦИНОЛЕАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ *о*-КРЕЗОЛА И ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Е. АНДЖЕЛЕСКУ,
ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ АКАДЕМИИ РНР
и Г. ПОПЕСКУ

Вещества, обладающие амфипатическими молекулами, типа мыл, в которых полярная гидрофильная группа является замещенным карбоксилом, а гидрофобная — углеводородной цепочкой, образуют в водных растворах мицеллярные агрегаты с коллоидными свойствами (ассоциированные коллоиды). Коллоидные свойства определяются, главным образом, контрастом двух находящихся в молекуле групп; этот контраст может являться следствием либо структуры амфипатической молекулы (длина цепочки, ее разветвление, степень ненасыщенности, природа катиона, заменяющего карбоксил), либо условий опыта (концентрация, температура, добавленные вещества).

Один из авторов в некоторых своих предыдущих работах [1], [2], а также в работах с сотрудниками [3], [4], [5], [6], [7], изучая изменения физико-химических свойств (вязкость, поверхностное натяжение, гелеобразование, влияние, оказываемое растворимостью, электропроводность) растворов чистых мыл, а также мыл, содержащих различные добавки (электролиты, свободные высшие жирные кислоты, изомерные крезолы, различные другие фенолы, соли низших жирных кислот, одновременно введенные добавки электролитов и фенолов и т.д.) установил наличие некоторых характерных изменений, иногда весьма любопытных указанных физико-химических свойств. Исключительно характерными и важными являлись изменения вязкости

*) См. Сообщение Х. Е. Анджелеску и И. Давидеску, Kolloid Z., **163**, 132 (1959).

— характерного свойства растворов, содержащих коллоидные мицеллярные дисперсии амфипатических молекул.

Измерения вязкости раствора мыла в зависимости от количества добавленного крезола можно схематически представить кривой на рис. 1, состоящей из двух различных частей: первая из них (I) представляет явно выраженный максимум, тогда как вторая (II)—почти линейное изменение вязкости.

В случае растворов, разбавленных или находящихся при довольно высокой температуре, изменение вязкости происходит линейно, тогда как для концентрированных или находящихся при не слишком высокой температуре растворов, вязкость представляет вначале значительный максимум, а затем, если концентрация крезола превышает 5%, изменение становится вновь линейным. Максимум тем больше, чем длиннее цепочка мыла, чем более концентрирован раствор, чем ниже температура; в зависимости от изомерии крезола, он изменяется в порядке орто < мета < пара.

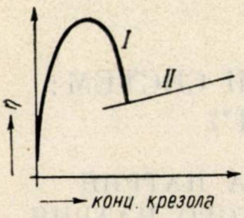


Рис. 1. — Изменение вязкости мыльного раствора в зависимости от количества добавленного крезола.

Ненасыщенное мыло, как например олеат натрия дает менее выраженный максимум, чем мыло с тем же числом атомов углерода, но насыщенное (стеарат натрия). При добавлении к раствору стеарата натрия или калия свободной высшей жирной кислоты (стеариновой) максимум вязкости повышается. Можно также добиться появления максимума вязкости в растворе мыла, которое при обычных условиях не представляет максимума, если добавить к данному раствору какой-нибудь электролит. Если же добавить к раствору низшее мыло, максимум вязкости понижается.

Что касается природы фенола, было указано, что обыкновенный фенол менее активен по отношению к максимуму вязкости, но его активность заметно увеличивается в присутствии электролита. С другой стороны, более сложные и менее растворимые в воде, но более растворимые в неполярных растворителях фенолы (нафтолы) значительно более активны, тогда как фенолы, в ароматическом кольце которых существует еще и другая функциональная гидрофильная группа (OH, NH_2, NO_2), гораздо менее активны; большинство из них не вызывает появления максимума вязкости.

Принимая во внимание указанные экспериментальные данные, а также данные, полученные другими исследователями, авторы пришли к заключению, что максимум вязкости тем яснее выражен, чем больше количество коллоидных частиц в растворе и чем более благоприятны условия опыта для лиосорбции.

Для интерпретации максимума, авторы приняли гипотезу В. Оствальда, согласно которой вязкость коллоидного раствора представляет, в зависимости от степени дисперсии, некоторый максимум, зависящий от оптимальных условий сольватации. Гипотеза В. Оствальда была дополнена Е. Анджелеску и С. Сассом [5], которые уточ-

нили, что для интерпретации максимума вязкости необходимо принимать во внимание два различных аспекта сольватации: внешнюю сольватацию, в результате которой диполярные молекулы сольватирующей жидкости группируются вокруг ионов, ориентируясь в их электрическом поле, и внутреннюю сольватацию (которую можно смешать с пропитыванием), при которой диполярные молекулы сольватирующей жидкости проникают внутрь коллоидных мицеллей.

Для объяснения влияния, оказываемого добавленным к раствору мыла электролитом, можно допустить, что присутствие электролита вызывает два эффекта: один из них влияет на карбоксильную группу и вызывает снижение растворимости молекулы в целом в воде, так что, такая молекула будет вести себя как будто бы она происходит от высшей кислоты с большими и более многочисленными коллоидными мицеллами; другой эффект влияет на мицеллы, вызывая их дегидратацию, в результате которой сольватирующая жидкость легче проникает в мицеллы (повышается внутренняя сольватация). Оба указанных эффекта вызовут появление или увеличение максимума вязкости.

Влияние, оказываемое изомерными крезолами на максимум вязкости возрастает в зависимости от их диэлектрической постоянной и их электрического момента, что можно интерпретировать в рамках общей теории В. Оствальда относительно влияния диэлектрической постоянной и электрической поляризации на лиофильные коллоиды. Значительные различия между эффектами, вызванными тремя изомерами крезола, можно объяснить при следующем допущении: группировка электрических диполей происходит так, что электрический момент молекулярных масс (''Massenmomente'') оказывается значительно повышенным для изомеров мета и пара, по сравнению с изомером орто. Эта различная группировка электрических моментов влияет на вязкость, так как увеличивает внешнюю сольватацию.

Исследования по гелеобразованию [8] и электропроводности растворов мыл с добавкой крезолов [9] подтвердили, со всех точек зрения, предложенный механизм появления максимумов вязкости.

Для того, чтобы привести новые аргументы в пользу гипотез авторов, а также, учитывая роль, которую играет контраст между амфипатическими частями молекулы мыла при определении числа коллоидных частиц и степени их сольватации (а следовательно, при определении коллоидного характера их растворов), в настоящей работе авторы изучают растворы натриевой соли, рицинолевой кислоты. Рицинолеат натрия имеет тот же катион и ту же длину углеводородной цепочки, как и стеарат натрия, его двойная связь находится в том же положении и имеет ту же форму цис, как и в олеиновой кислоте, но кроме того, в его цепочке, в положении 12 существует полярная, гидрофильная, гидроксильная группа. Сравнительное исследование свойств трех мыл (стеарата, олеата и рицинолеата натрия) могло бы выявить роль, которую играет гидрофильная группа OH при определении коллоидных свойств соответствующего раствора.

Действительно, наличие в цепочке группы OH, полярной и растворимой в воде, приводит к уменьшению контраста между двумя амфипатическими частями молекулы мыла, увеличивает растворимость мыла в воде, подчеркивая его лиофильный характер, а также уменьшает вероятность образования коллоидных мицелл. Все эти влияния, оказываемые группой OH, отзываются, в особенности, на вязкости рицинолеата натрия.

Таблица 1

Относительная вязкость растворов рацинолеата натрия

Температура °C	Концентрация в молях на 1000 г раствора						
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,40	0,50
20	1,036	1,070	1,100	1,140	1,160	1,306	1,397
30	1,035	1,069	1,092	1,133	1,152	1,288	1,371
40	1,034	1,063	1,088	1,124	1,144	1,271	1,343
50	1,032	1,060	1,085	1,117	1,138	1,255	
60	1,025	1,052	1,078	1,108	1,131	1,237	1,295
70	1,024	1,052	1,074	1,104	1,122	1,225	
80		1,043	1,070	1,099	1,117	1,206	1,246

Таблица 2

Относительная вязкость растворов рицинолеата натрия + *o*-крезол

Концентрация крезола % / Температура °C	Концентрация мыла 0,10 M				Концентрация мыла, 0,20 M					
	0	1,0418	2,0184	2,9821	0	1,0345	2,0141	2,6463	3,0727	4,0578
20	1,070	1,009	1,114	—	1,140	1,160	1,191	1,219	1,236	—
30	1,069	1,093	1,105	—	1,133	1,146	1,174	1,199	1,213	—
40	1,063	1,087	1,096	1,121	1,124	1,138	1,160	1,185	1,200	—
50	1,060	1,081	1,092	1,113	1,117	1,133	1,153	1,167	1,181	—
60	1,052	1,070	1,084	1,096	1,108	1,124	1,138	1,153	1,165	1,171
70	1,052	1,068	1,078	1,089	1,104	1,116	1,130	1,143	1,154	1,162
80	1,043	1,061	1,068	1,080	1,099	1,113	1,125	—	1,141	1,146

Табли

Относительная вязкость растворов

Концентрация крезола % / Температура °C	Концентрация мыла 0,25 M					
	0	1,0385*)	2,0292	3,0032	3,9913	4,9482
20	1,160	1,185	1,224	1,286	—	—
30	1,152	1,177	1,210	1,263	—	—
40	1,144	1,162	1,191	1,242	—	—
50	1,138	1,155	1,181	1,223	—	—
60	1,131	1,147	1,169	1,205	1,223	1,229
70	1,122	1,135	1,155	1,194	1,208	1,215
80	1,117	1,129	1,149	1,181	1,193	1,202

*) Значения получены путем графического экстраполирования.

В первой серии определений мы изучали изменение вязкости водных растворов рицинолеата натрия в зависимости от температуры и от концентрации мыла. Затем определяли вязкость растворов рицинолеата в присутствии различных концентраций *о*-крезола, при различных температурах. Опытные данные показаны в таблицах 1—4.

Таблица 4

Относительная концентрация растворов рицинолеата натрия + *о*-крезол

Температура °C \ Концентрация крезола %	Концентрация мыла 0,50 М					
	0	1,0729	3,0840*)	5,0926	7,1746	8,1504
20	1,397	1,410	1,488	1,601	1,709	1,768
30	1,371	1,380	1,448	1,551	1,645	1,700
40	1,343	1,354	1,407	1,502	1,585	1,632
60	1,295	1,316	1,368	1,418	1,482	1,511
80	1,246	1,259	1,303	1,354	1,399	1,422

*) Значения получены путем графического экстраполирования.

Крезол добавляли до предельной концентрации, при превышении которой *о*-крезол перестает быть растворимым в данном растворе мыла. Растворимость крезола в растворах рицинолеата возрастает с концентрацией мыла и с температурой, но всегда остается ниже растворимости *о*-крезола в растворах стеарата и олеата той же концентрации и при той же температуре.

На рис. 2 представлено изменение вязкости в зависимости от концентрации мыла при различных температурах. Как видно из рисунка, вязкость возрастает с концентрацией мыла, но в данном случае вид кривой не похож на соответствующие кривые для других мыл, образующих в растворах коллоидные мицеллы. Вязкость возрастает вначале медленно и линейно; все же, начиная от концентрации 0,2—0,25 М, наблюдается несколько более быстрое повышение, но разница между крутизной указанных двух отрезков кривой (при концентрациях ниже и выше 0,25 М) не очень велика.

ца 3

рицинолеата натрия + *о*-крезол

Концентрация мыла 0,40 М						
0	2,0481	3,6232	4,0995	5,0193	6,0439	7,0189
1,306	1,358	1,444	1,454	—	—	—
1,288	1,326	1,403	1,421	1,454	—	—
1,271	1,302	1,375	1,389	1,417	—	—
1,255	1,284	1,350	1,358	1,393	—	—
1,237	1,275	1,323	1,326	1,359	1,378	—
1,225	1,248	1,301	1,301	1,333	1,354	1,361
1,206	1,245	1,283	1,279	1,318	1,328	1,338

Было также замечено, что, по мере возрастания температуры, кривые все больше приближаются к прямым, в которые они и переходят при 80°С. Это ясно показывает, что изменение вязкости, в случае растворов рицинолеата, не соответствует возрастанию ее в случае коллоидных систем.

Подобные же кривые получаются и в случае систем, состоящих из рицинолеата натрия и *о*-крезола. На рис. 3 представлено изменение вязкости растворов рицинолеата натрия различных концентраций и при различных температурах, в зависимости от концентрации добавленного крезола. Во всех случаях наблюдается равномерное повышение вязкости в зависимости от увеличения количества добавленного крезола. Не выявляется максимума вязкости (соответственно, первого отрезка кривой, характерной для рис. 1), соответствующего растворам, содержащим коллоидные мицеллы, а только изменение, соответствующее второму отрезку кривой, характеризующее растворы, содержащие молекулярные дисперсии.

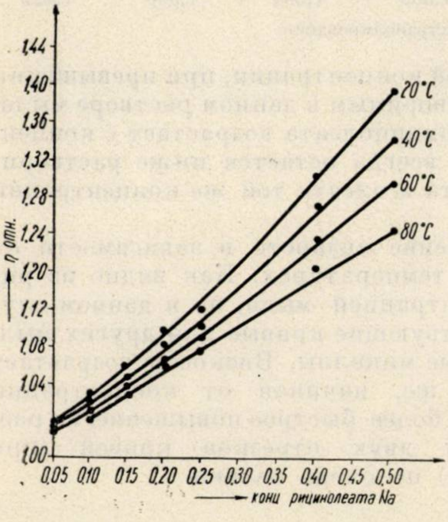


Рис. 2. — Изменение относительной вязкости растворов рицинолеата натрия в зависимости от концентрации при различных температурах.

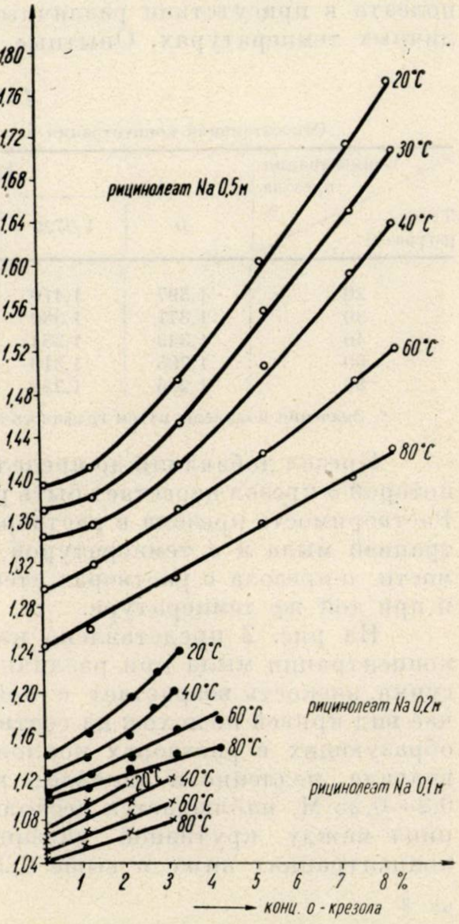


Рис. 3. — Изменение относительной вязкости растворов рицинолеата натрия 0,1 М (x), 0,2 М (.) и 0,5 М (0), в зависимости от концентрации *о*-крезола при различных температурах.

Замечено также совершенно отчетливо, как и подчеркивалось выше, что, по мере возрастания температуры, кривые все больше приближаются к прямым. В случае растворов мыла более низких концентраций (0,1 М) следует отметить, что это линейное изменение начинается при более низких температурах (20°С), чем для более концентрированных растворов (0,2 и 0,5 М), где около 30°С замечается явное линейное изменение.

На рис. 4 представлено изменение вязкости для двух систем, исследованных при 20°С; одна из них (кривая *а*) соответствует раствору чистого рицинолеата, а другая (кривая *б*) — раствору, содержащему постоянное количество (2%) *о*-крезола. Даже при наиболее благоприятных температурных условиях для образования ассоциированных коллоидных мицелл (20°С) замечается равномерное возрастание вязкости в зависимости от концентрации мыла, что доказывает, что подобных мицелл не образуется. Для рицинолеата, к которому добавляли 2% крезола и для которого в других системах мыл наблюдаются явные максимумы вязкости, констатируется такое же медленное изменение вязкости, как и в отсутствии крезола.

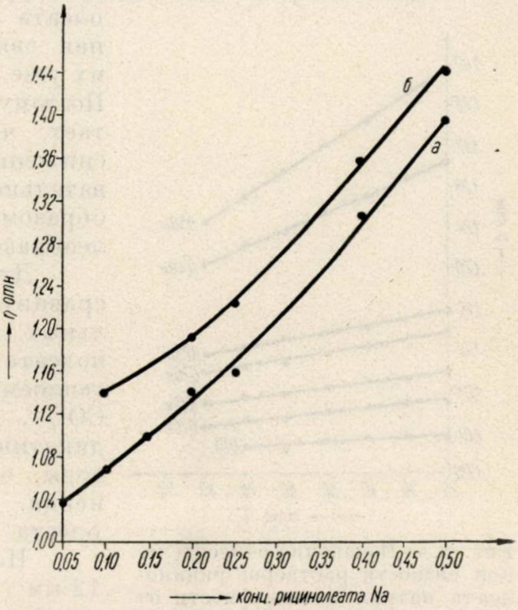


Рис. 4. — Изменение относительной вязкости растворов рицинолеата натрия в зависимости от концентрации:

а) Раствор чистого рицинолеата натрия; температура 20°С. *б*) Раствор рицинолеата натрия + 2% *о*-крезола; температура 20°С.

Что касается влияния, оказываемого температурой, констатируется линейное снижение вязкости в зависимости от возрастания температуры (рис. 5); это снижение не достигает больших значений в случае разбавленных растворов (концентрация 0,25 М), тогда как для концентрированных растворов (0,4 и 0,5 М) — снижение несколько больше.

Если сравнить значения относительной вязкости растворов рицинолеата натрия с соответствующими значениями для растворов стеарата и олеата натрия, исследованных в одинаковых условиях, констатируется снижение в порядке стеарат > олеат > рицинолеат. Эти различия больше при низких температурах. Например, относительная вязкость раствора стеарата натрия концентрации 0,1 М при 20°С практически бесконечна (стеарат натрия, даже в разбавленных растворах, образует при 20°С почти твердые гели), в то время как вяз-

кость раствора олеата натрия той же концентрации и при той же температуре равна 0,252 [3], а вязкость раствора рицинолеата натрия при тех же условиях равна 1,070.

Принимая во внимание структуру указанных трех мыл, можно констатировать, что вязкость снижается в зависимости от возрастания растворимости и гидрофильности мыла. В молекуле стеарата существует один полярный или поляризируемый центр (COO^-), в молекуле олеата два таких центра (COO^- и двойная связь), а в молекуле рицинолеата их уже три (COO^- двойная связь и OH). Поэтому растворимость мыла возрастает, что приводит к значительному снижению коллоидных свойств, а следовательно, и вязкости. Подобным же образом изменяется и температура гелеобразования (10).

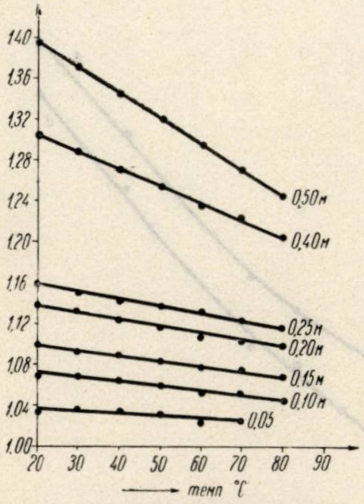


Рис. 5. — Изменение относительной вязкости растворов рицинолеата натрия в зависимости от температуры.

Думанский с сотр. [11] провели сравнительные исследования гидрофильных свойств стеарата, олеата и рицинолеата натрия, путем определения теплоемкости, и показали, что группы COO^-, двойная связь и OH мыл координативно связывают, каждая по молю воды, образуя гидратированные соединения. Они выявили дигидрат для олеата и тригидрат для рицинолеата.

Наличие группы OH, связанной с 12-ым углеродом цепи, укорачивает углеводородную часть молекулы, которая сильно притягивается внутрь водной фазы. В результате этого контраст между двумя амфипатическими частями молекулы уменьшается, а коллоидный характер ослаблен. Следствием этого является то, что молекулы рицинолеата не ассоциируются для образования коллоидных мицелл в водном растворе. Отсутствие мицелл проявляется в отсутствии максимума вязкости в присутствии крезола, а также в том, что даже при больших концентрациях мыла вязкость возрастает почти линейно в зависимости от концентрации мыла.

Тот факт, что в растворах рицинолеата можно растворить гораздо меньшее количество крезола по сравнению с другими мылами, также подтверждает гипотезу, согласно которой в растворах рицинолеата не образуется коллоидных мицелл. Растворимость крезола не носит коллоидного характера или же, во всяком случае, она совершенно отличается от растворимости, вызванной другими мылами. Йенчик, изучая растворимость в воде растворов крезола в мылах [12], показал, что щелочные соли рицинолевой кислоты ведут себя подобно солям ненасыщенных кислот, но количества безводной кислоты, необходимой для получения гомогенного раствора крезола в мыле, гораздо

больше. Это заключение выявляет также различие поведения, с коллоидальной точки зрения, рицинолеата натрия, вызванное наличием группы OH.

С другой стороны, тот факт, что относительная вязкость мало изменяется с температурой, доказывает, что структура находящихся в растворе частиц мыла изменяется незначительно при повышении температуры; следовательно, в растворе не существует мицелл, образованных путем молекулярных ассоциаций.

Принимая во внимание наши прежние выводы, кратко изложенные во введении, согласно которым наличие электролитов может вызвать появление максимума вязкости при добавлении крезола в раствор мыла, не представляющий подобного максимума, мы пытались проверить, не происходит ли подобного явления и в случае оксиненасыщенного мыла; для этого мы изучали изменение вязкости раствора рицинолеата натрия 0,2 М в присутствии увеличивающихся количеств хлористого натрия, а также в присутствии хлористого натрия и крезола. В таблице 5 показаны результаты, соответствующие растворам, содержащим только хлористый натрий до концентрации 0,1 М или выражая ее в %% к мылу, до 50%. В таблице 6 показаны результаты

Таблица 5

Относительная вязкость раствора рицинолеата натрия 0,2 м + хлористый натрий

Температура °C	Концентрация хлористого натрия в молях/1000 г раствора					
	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
20	1,140	1,140	1,140	1,145	1,153	1,156
30	1,133	1,131	1,132	1,137	1,143	1,148
40	1,124	1,123	1,125	1,129	1,135	1,139
50	1,117	1,117	1,121	1,125	1,129	1,132
60	1,108	1,111	1,112	1,116	1,123	1,124
70	1,104	1,106	1,107	1,112	1,117	1,120
80	1,099	1,100	1,103	1,106	1,111	1,114

Таблица 6

Вязкость растворов рицинолеата натрия 0,2 М + хлористый натрий + *о*-крезол

Концентрация крезола % / Температура °C	Концентрация хлористого натрия 0,02 М					Концентрация хлористого натрия 0,1 М				
	0	1,0272	1,5155	2,0094	3,0489	0	0,5694	1,0470	1,5784	2,0461
20	1,140	1,164	1,182	1,199	—	1,156	1,166	1,178	1,193	1,213
30	1,131	1,154	1,172	1,192	1,210	1,148	1,157	1,170	1,177	1,195
40	1,123	1,141	1,158	1,176	1,191	1,139	1,151	1,159	1,169	1,184
50	1,117	1,132	1,147	1,162	1,180	1,132	1,141	1,152	1,161	1,173
60	1,111	1,124	1,134	1,149	1,166	1,124	1,131	1,140	1,151	1,160*)
70	1,106	1,115	1,128	1,136	1,155	1,120	1,127	1,134	1,144	1,151
80	1,100	1,107	1,118	1,127	1,142	1,114	1,121	1,128	1,135	1,141

*) Значения получены путем графического экстраполирования.

соответствующие серии определений, в которых сохранялась постоянной концентрация электролита и изменялось количество крезола, а в табл. 7 — результаты, соответствующие другой серии определений, в которой сохранялась постоянной концентрация крезола и изменялось количество добавленного электролита.

Таблица 7

Вязкость раствора рицинолеата натрия 0,2 М + 1% *о*-крезола + хлористый натрий

Темп. °C	Концентрация хлористого натрия в молях/1000 г раствора				
	0	0,02	0,04	0,07	0,10
20	1,169	1,172	1,174	1,180	1,185
30	1,157	1,162	1,163	1,167	1,171
40	1,146	1,149	1,152	1,155	1,156
60	1,120	1,126	1,129	1,137	1,143
80	1,108*)	1,113	1,116	1,122	1,129

*) Значения получены путем графического экстраполирования.

Рассмотрение результатов и сравнение их с соответствующими данными, полученными для других мыл, приводит к некоторым интересным выводам.

Влияние, оказываемое электролитом на вязкость растворов рицинолеата, представляется аномальным. В случае растворов стеаратов или олеатов, кривая вязкость-концентрация электролита проходит через явно выраженный минимум, а затем быстро возрастает с повышением концентрации электролита. Кривые на рис. 6 не представляют подобного изменения. При низких температурах, ниже 40°C, констатируется некоторая тенденция к образованию минимума, но она очень слабо выражена. После этой тенденции к минимуму вязкость возрастает очень медленно и почти линейно. Это доказывает, в соответствии с ранее сделанными выводами, что в растворе не существует коллоидных мицелл способных обезвоживаться в присутствии электролита. Полученные кривые полностью сходятся с кривыми, полученными Е. Анджелеску и С. Сассом [5] для растворов стеарата, но в присутствии большого количества крезола (5—10%), когда в растворе происходит молекулярная дисперсия мицелл мыла.

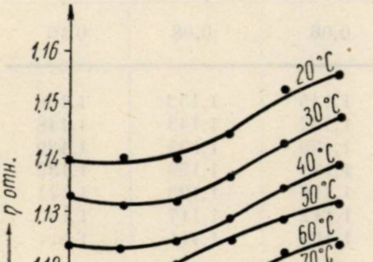


Рис. 6. — Изменение относительной вязкости раствора рицинолеата натрия 0,2 М в зависимости от концентрации хлористого натрия.

При добавлении небольшого количества крезола (1%) форма кривых, выражающих вязкость в зависимости от концентрации хлористого натрия, изменяется в том смысле, что исчезает тенденция к минимуму и возрастание становится явно линейным (рис. 7). Вязкость возрастает быстрее при температурах, превышающих 60°C и медленнее — при более низких температурах.

На рис. 8 представлены изменения вязкости в зависимости от количества добавленного крезола для концентрации электролита равной 50% (непрерывные кривые) и 10% (пунктирные кривые), по отношению к находящемуся в растворе мылу, при различных температурах. Кривые, соответствующие указанным двум системам, как правило, параллельны при одинаковой температуре; это доказывает, что влияние крезола одинаково, вне зависимости от количества добавленного электролита (10% или 50%).

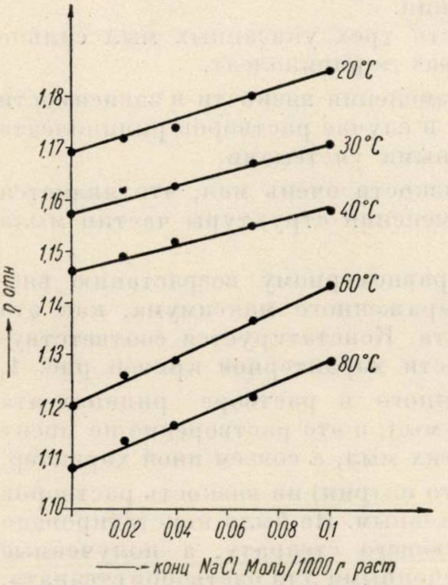


Рис. 7. — Изменение относительной вязкости раствора рицинолеата натрия 0,2 М + 1 % *о*-крезола, в зависимости от концентрации хлористого натрия.

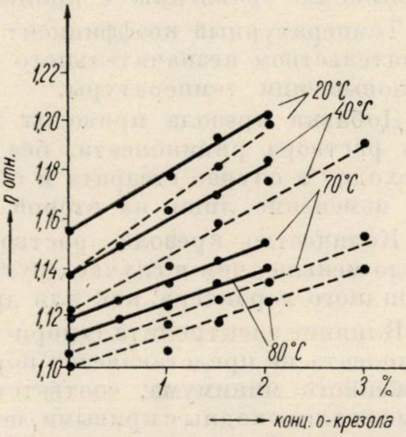


Рис. 8. — Изменение относительной вязкости раствора рицинолеата натрия + 10 % хлористого натрия (пунктирные кривые) и 50 % хлористого натрия (непрерывные кривые), в зависимости от концентрации *о*-крезола при различных температурах.

Наиболее важным выводом, вытекающим из указанных результатов, является то, что добавление электролита в раствор рицинолеата не вызывает появления максимума вязкости, даже если количество электролита доходит до 50% по отношению к мылу. Даже в присутствии электролита можно получить для растворов рицинолеата только вторую часть кривой, показанной на рис. 1, а это доказывает, что в растворе не образуется коллоидных мицелл.

ВЫВОДЫ

Изучение вязкости растворов рицинолеата натрия показало существование значительных различий между этим мылом и стеаратом (соответственно, олеатом) натрия, изученных при одних и тех же условиях температуры и концентрации.

Значение относительной вязкости трех указанных мыл сильно понижается в порядке стеарат $\geqslant$ олеат $>$ рицинолеат.

Форма кривой, показывающей изменения вязкости в зависимости от концентрации мыла, представляет в случае растворов рицинолеата аномалию по сравнению с коллоидными системами.

Температурный коэффициент вязкости очень мал, что является доказательством незначительного изменения структуры частиц мыла при повышении температуры.

Добавка крезола приводит к равномерному возрастанию вязкости раствора рицинолеата, без выраженного максимума, как это происходит в случае стеарата и олеата. Констатируется соответствующее изменение лишь на второй части характерной кривой рис. 1.

Количество крезола, растворенного в растворе рицинолеата гораздо меньше, чем в случае других мыл, и это растворение не носит коллоидного характера, как для других мыл, а совсем иной характер.

Влияние электролита (хлористого натрия) на вязкость растворов рицинолеата не представляется нормальным. Не было констатировано выраженного минимума, соответствующего стеарату, а полученные кривые вполне сходны с кривыми, полученными для растворов стеарата, содержащих большое количество крезола; согласно истолкованию, данному в наших предыдущих работах, это соответствует молекулярной дисперсии мыла, вызванной добавлением крезола.

Совместная добавка электролита и крезола, которая в случае других мыл увеличивает максимум вязкости или вызывает появление его даже в растворах, которые обычно не представляют максимума, в случае растворов рицинолеата, не приводит к появлению максимума вязкости, даже если количество добавленного электролита доходит до 50% по отношению к мылу.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. ANGELESCU, *Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada*, Madrid, II, 506 (1934).
2. E. ANGELESCU, *Atti del Congresso internazionale di Chimica*, Roma, I, 77 (1938).
3. E. ANGELESCU, D. M. POPESCU, Kolloid Z., **51**, 247, 336 (1930).
4. E. ANGELESCU, V. CIORTAN, Kolloid Z., **82**, 164, 304 (1938); *89*, 47 (1939).
5. E. ANGELESCU, ST. SZÁSZ, Kolloid Z., **90**, 302 (1940).
6. E. ANGELESCU, T. MANOLESCU, Kolloid Z., **94**, 319 (1941); *96*, 75 (1941).
7. E. ANGELESCU, Y. DAVIDESCU, Kolloid Z., **158**, 135 (1958); **162**, 110, (1959); **163**, 132 (1959).

8. E. ANGELESCU, D. M. POPESCU, Kolloid Z., **66**, 175 (1934).
9. E. ANGELESCU, A. WOINAROSKY, Kolloid Z., **92**, 94, 99, 355 (1940).
10. G. POPESCU, Studii şi cercetări de chimie, **3**, 465 (1958).
11. А. В. ДУМАНСКИЙ, В. И. СОЛНИЧКИН, П. А. ДЕМЕНЧЕНКО, Украин. Хим. Журнал, **20**, 635 (1954).
12. S. JENCIC, Kolloid Z., **42**, 66, 168 (1927).
13. H. KIESSIG, W. PHILIPPOFF, Naturwiss., **27**, 593 (1939).
14. R.G.D. MOORE, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2990 (1939).
15. MASAO NONAKA, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **30**, 221 (1297), BC.A. **21**, 1721 (1927).

8. F. ANDERSON, D. M. [illegible], Kolloid Z. 88, 125 (1939).
9. [illegible], [illegible] WO[illegible], Kolloid Z. 88, [illegible].
10. [illegible], [illegible] de chimie [illegible].
11. [illegible]
   29, 655 (1954).
12. K. [illegible], Kolloid Z. 42, [illegible] (1927).
13. H. [illegible], W. PHILIPPOFF, Naturwiss. 25, [illegible] (1939).
14. [illegible], J. Am. Chem. Soc. 61, [illegible] (1939).
15. [illegible], J. Soc. Chem. Ind. Japan, 30, [illegible] (1927); [illegible] 21, [illegible] (1927).

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE COMPLEX COMBINATION OF Ga(III) WITH QUERCITIN

BY

GR. POPA, D. NEGOIU, C. LUCA and GH. BAIULESCU

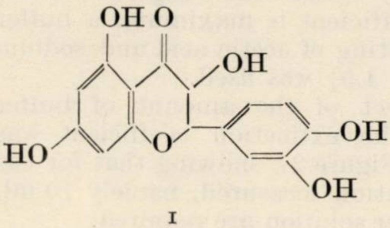
A spectrophotometric investigation of the Ga(III)-Quercitin complex was carried out and the best conditions for developing a method for the determination of this element were established.

The concentration range with the method suggested lies between 0·08 and 2·28 micrograms of Ga per ml.

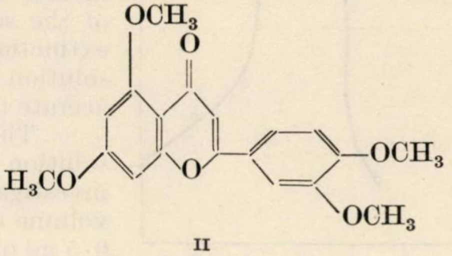
The stoichiometric ratio was determined as 1 :1, and the instability constant as $1\cdot75\cdot10^{-4}$.

In a previous paper [1], rutine (flavonic derivative) was suggested as a reagent for identifying Ga (III); $S = 0\cdot028\ [D]^2$; $D = 10^{-7.85}$.

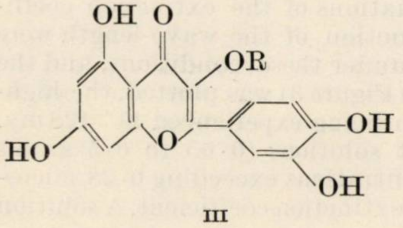
In another comprehensive paper [2] on the complex combinations of Ga (III) with quercitin (I), 3-oxi-5,7,3′,4′-tetramethoxiquercitin (3—O.T.Q.) (II), rutine (III) and 5-oxi-3,7,3′,4′-tetramethoxiquercitin (5—O.T.Q). (IV), it was found that all these substances react with Ga (III) ions yielding colour reactions.



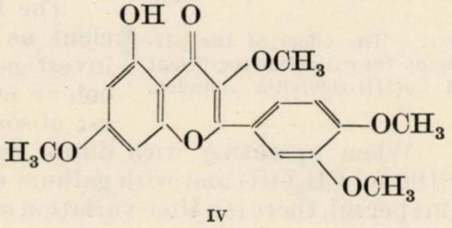
I



II



III



IV

The (I) and (II) derivatives containing the OH group free in the "3" position yield both colour and fluorescence reactions, whereas the (III) and (IV) derivatives containing the OH group blocked in the "3" position yield colour reactions only. Investigating the sensitivity of the reactions, it was found that the most sensitive one is the reaction brought about by quercitin (I); 0·0056 [D][3] (visible); 0·0028 [D][3] (ultraviolet).

Jan Michal [3] used quercitin to identify certain ions, including Ga (III), in paper chromatography. Alimarin and co-workers [4], while spectrophotometrically determining titanium by means of quercitin, showed that gallium yields a yellow colour and a green fluorescence with this reagent. In another paper [5], the same authors — in order to find the elements interfering with the spectrophotometric determination of thorium in monazitic earths — study the absorption spectra of the latter with quercitin and show that the gallium complex exhibits the highest absorption at 437 mμ.

The purpose of our work was to carry out a spectrophotometric investigation on the Ga (III)-Quercitin complex, in order to find the best conditions for its formation, as well as to determine the composition and the stability of the complex in solution.

EXPERIMENTAL APPROACH

I. *Determining the best conditions for the formation of the Ga (III)-Quercitin complex in solution.* The fluctuations of the extinction coefficient were studied as a function of the pH-value of the solution. The highest extinction coefficient was found between pH-values of 4·5 and 5·7 (Figure 1).

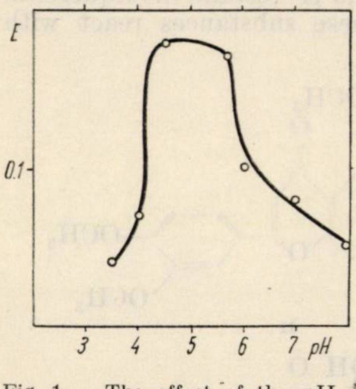


Fig. 1. — The effect of the pH-value on the extinction coefficient with Ga(III)-Quercitin complex.

The extinction coefficient is reduced as the pH-value increases (alkaline environment). In order to maintain the pH-value of the solution within the range where the extinction coefficient is maximum, a buffer solution consisting of acetic acid and sodium acetate (pH = 4.5) was used.

The effect of the amount of buffer solution on the extinction coefficient was investigated (Figure 2), showing that for the volume of solution measured, namely 10 ml, 0·5 ml of buffer solution are required.

The fluctuations of the extinction coefficient as a function of the wave-length were investigated under these conditions, and the colour curve (Figure 3) was plotted, the highest absorption being experienced at 428 mμ.

When operating with dilute reagent solutions (0·05 to 0·5 grams per 100 ml CH_3OH) and with gallium concentrations exceeding 0·28 micrograms per ml, there is a time variation of the extinction coefficient. A solution

of 1 per cent quercitin in methanol was used to investigate the time variation of the extinction coefficient. The curves shown in Figure 4 were thus obtained.

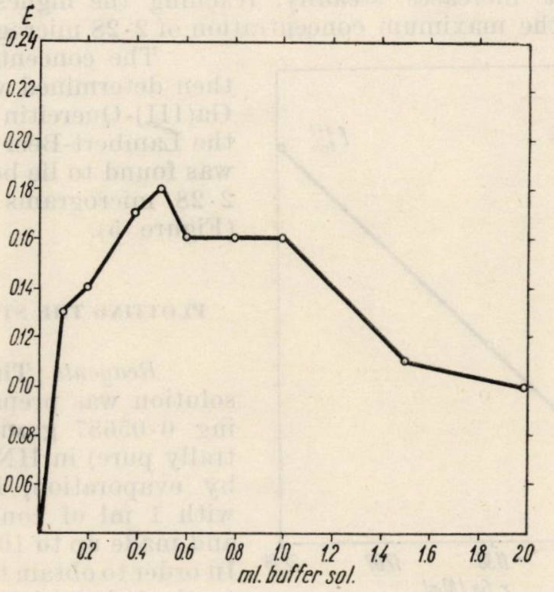


Fig. 2. — The effect of the amount of buffer solution on the extinction coefficient with Ga(III)-Quercitin complex.

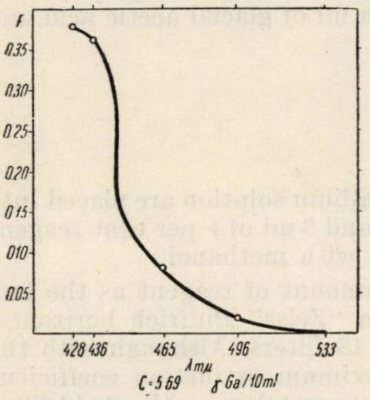


Fig. 3. — Colour curve of the Ga(III)-Quercitin complex.

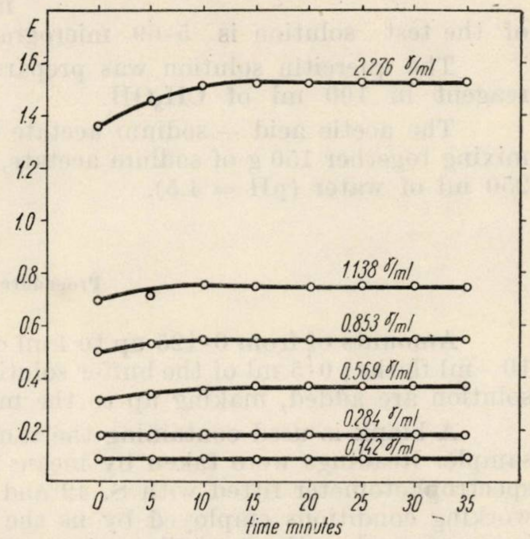


Fig. 4. — Curves showing the time variation of the extinction coefficient with Ga(III)-Quercitin complex.

Referring to Figure 4, it is seen that with amounts of gallium ranging from 0·07 up to 0·28 micrograms per ml, the highest extinction coefficient is obtained instantly, while with higher concentrations, the extinction coefficient increases steadily, reaching the highest level after 15 minutes with the maximum concentration of 2·28 micrograms per ml.

The concentration range was then determined within which the Ga(III)-Quercitin complex obeys the Lambert-Beer Law. This range was found to lie between 0·07 and 2·28 micrograms of Ga per ml (Figure 5).

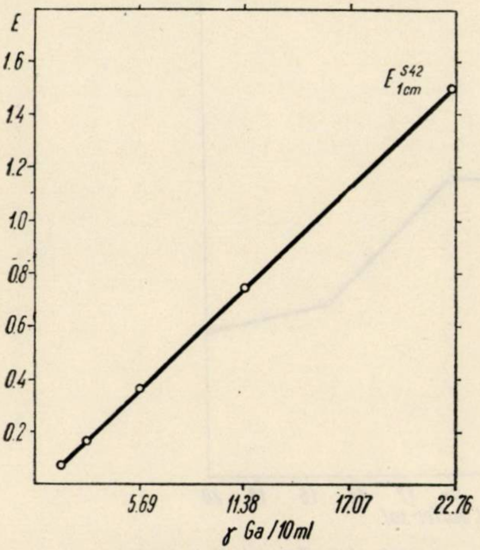


Fig. 5. — Standard extinction curves of the Ga(III)-Quercitin complex.

PLOTTING THE STANDARD CURVE

Reagents : The gallium nitrate solution was prepared by dissolving 0·05687 grams of Ga (spectrally pure) in HNO_3. After drying by evaporation, it was acidified with 1 ml of concentrated HNO_3 and made up to 100 ml with water. In order to obtain the test solution, 1 ml of the original solution was transferred to a 100-ml flask and made up to the mark with methanol. The gallium content of the test solution is 5·69 micrograms per ml.

The quercitin solution was prepared by dissolving 1 gram of pure reagent in 100 ml of CH_3OH.

The acetic acid — sodium acetate buffer solution was prepared by mixing together 150 g of sodium acetate, 150 ml of glacial acetic acid and 250 ml of water (pH = 4.5).

Procedure

Amounts of from 0·125 up to 4 ml of gallium solution are placed into 10—ml flasks ; 0·5 ml of the buffer solution and 5 ml of 1 per cent reagent solution are added, making up to the mark with methanol.

A blank is used containing the same amount of reagent as the test sample. Readings were taken by means of a "Zeiss" Pulfrich horizontal spectrophotometer fitted with S. 42 and S. 43 filters. Although with the working conditions employed by us the maximum extinction coefficient is experienced on the S. 42 filter, the readings were taken on the S. 43 filter because of the reading difficulties caused by the absorption of the reagent.

II. *Determining the stoichiometric ratio and the instability constant of the Ga(III)-Quercitin complex.* To determine the stoichiometric ratio and the instability constant, Job's continuous variation method [6] was employed, by following up the extinction coefficient of mixtures of equimolecular and non-equimolecular solutions.

The extinction coefficients are plotted in Figure 6 versus the composition of equimolecular solution mixtures, showing that the extinction coefficient reaches a maximum with mixtures containing 50 per cent gallium solution and 50 per cent quercitin solution in all cases investigated. Since the concentrations of the gallium and quercitin solutions are equimolecular, the stoichiometric ratio in which the two components combine is 1 :1.

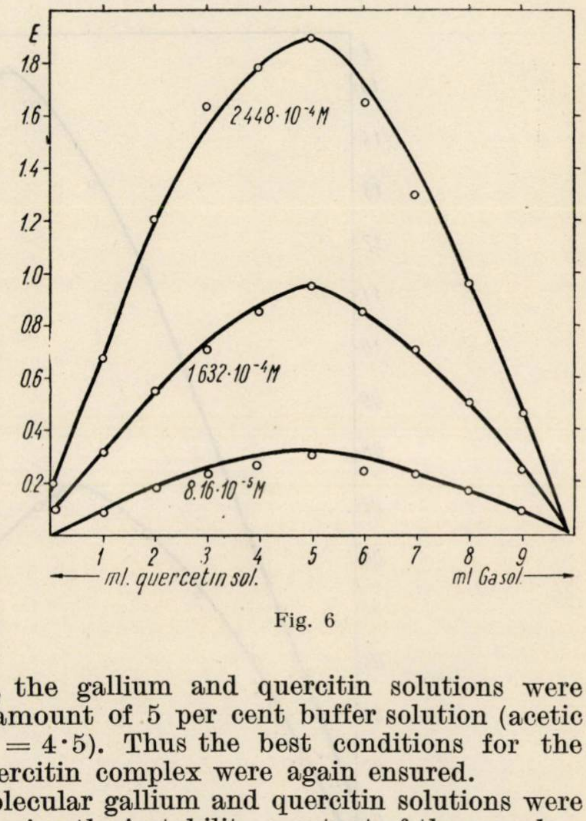


Fig. 6

Procedure

Various amounts (x) of gallium solution and (10-x) of quercitin solution of the same molarity are placed into 10-ml flasks. The extinction coefficients are then read by means of the above-mentioned apparatus.

In order to operate under the same pH conditions as those previously employed for the original runs and for plotting the standard curve, the gallium and quercitin solutions were prepared so as to contain an amount of 5 per cent buffer solution (acetic acid — sodium acetate, pH = 4·5). Thus the best conditions for the formation of the Ga(III)-Quercitin complex were again ensured.

Mixtures of non-equimolecular gallium and quercitin solutions were then studied in order to determine the instability constant of the complex.

Figure 7 shows the extinction coefficient versus the composition of the non-equimolecular solution mixtures. After having found on each curve the maximum composition corresponding to the highest value of the extinction coefficient, and knowing the concentrations of the two solutions and the stoichiometric ratio from the study of the equimolecular solutions, the instability constant of the complex may be computed by means of Job's formula:

$$K = \frac{C^{m+n-1}\, p^{n-1}\, [(pm+n)x-n]^{m+n}}{[n-(m+n)\,x)]\;(p-1)^{m+n-1}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (1)$$

where :

C — molar concentration of the gallium solution ;
p — ratio of the molar concentration of the quercitin solution to the molar concentration of the gallium solution ;
m and n — coefficients of the two components in the complex molecule, and
x — maximum composition corresponding to the highest value of the extinction coefficient.

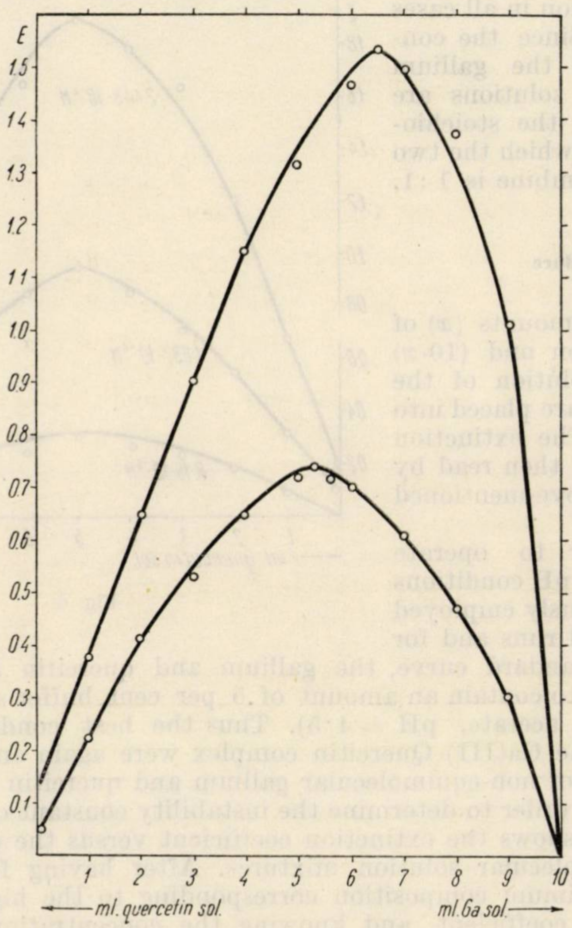


Fig. 7

Table 1 summarizes the values found for K from the two curves.

In order to check the accuracy of the instability constant computed by Job's method, the same constant was evaluated by the Sakellaridis method [7].

Table 1

C_1 concentration of the gallium solution	C_2 concentration of the quercitin solution	$p = \frac{C_2}{C_1}$	x	K
$8 \cdot 16 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 632 \cdot 10^{-4}$	2	0·47	$2 \cdot 30 \cdot 10^{-4}$
$8 \cdot 16 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 528 \cdot 10^{-4}$	8	0·35	$1 \cdot 80 \cdot 10^{-4}$
				average value : $2 \cdot 05 \cdot 10^{-4}$

This method is based on two points of the curve, rather than on the peak of the non-equimolecular solution curve, in which the values of the variable under investigation, depending on the concentration of the complex, are equal. Two solutions the compositions of which are x_1 and x_2 correspond to these two points P_1 and P_2, respectively. By writing down the chemical equilibrium law for the two points, we get:

$$KZ = [C(1-x_1) - mZ]^m \cdot [pCx_1 - nZ]^n$$
$$KZ = [C(1-x_2) - mZ]^m \cdot [pCx_2 - nZ]^n \quad . \; . \; . \; . \qquad (2)$$

where the symbols used are the same as above. Since x_1 and x_2 can be accurately read on the curve, the concentration Z of the complex may be computed from the two simultaneous equations. When $m = n$,

$$Z = \frac{pC}{x_1(p-1)}[1-(x_1+x_2)] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (3)$$

Having computed the value of Z, each of the two simultaneous equations (2) may be used for computing the instability constant K. The value of the instability constant was computed for various pairs of points on the curves in figure 7. The results obtained are shown in Table 2.

Table 2

S_{42} 1 cm	C_1	C_2	p	x_1	x_2	Z	K
0·40	$8 \cdot 16 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 528 \cdot 10^{-4}$	8	0·89	0·04	$7 \cdot 23 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 30 \cdot 10^{-4}$
0·35	$8 \cdot 16 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 528 \cdot 10^{-4}$	8	0·91	0·03	$6 \cdot 14 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 20 \cdot 10^{-4}$
0·35	$8 \cdot 16 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 528 \cdot 10^{-4}$	8	0·91	0·03	$6 \cdot 14 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 40 \cdot 10^{-4}$
0·40	$8 \cdot 16 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 528 \cdot 10^{-4}$	8	0·89	0·04	$7 \cdot 23 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 90 \cdot 10^{-4}$
						average value :	$1 \cdot 45 \cdot 10^{-4}$

The results obtained are of the same order of magnitude as those obtained by Job's method.

Since the stoichiometric ratio of the two components of the complex is 1 :1, the order of magnitude of the instability constant, namely 10^{-4}, shows a medium stability.

CONCLUSIONS

An investigation was carried out of the properties of the Ga(III)-Quercitin complex in solution, based on the study of functional and active analytical groups. The best conditions for the formation of the complex and the concentration range within which the Lambert-Beer Law is valid were determined.

The sensitivity of the method for determining Ga with quercitin is responsible for making it one of the most sensitive reactions for the colorimetric determination of Ga(III).

The stoichiometric ratio and the instability constant of the Ga(III)-Quercitin complex were determined by employing two different methods. The order of magnitude of the instability constant, namely 10^{-4}, indicates — considering the stoichiometric ratio 1:1 of the two components in the complex — a medium stability, common to the complexes employed in analytical chemistry.

Analytical Chemistry Laboratory
Section of Chemistry
"C. I. Parhon" University, Bucharest

REFERENCES

1. Baiulescu Gh., Comunicările Acad. R.P.R., **7**, *9*, 765 (1957).
2. Constantinescu D. Gr., Oteleanu R., Baiulescu Gh., Studii şi cercetări ştiinţifice, Chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iaşi, **8**, *1*, 89 (1957).
3. Michal J., Chem. Listy, *50*, 77 (1956).
4. Головина А. П., Алимарин И. П., Степанов Н. Ф., Науч. Доклады Высшей Школы, Хим. и Хим. Технол. *2*, 285 (1958); *КА*, 52, 16.981 г.
5. Алимарин И. П., Головина А. П., Кутейников А. Ф., Степанов Н. Ф., Вестник Москов. Унив., Сер. Мат., Мех. Астрон., Физ., Хим., **13**, *2*, 203 (1958); *КА*, 53, 6901 *е*.
6. Job P., Ann. de Chimie, **10**, 113 (1928).
7. Sakellaridis P., C. R. Acad. Sci. Paris, **230**, 2190 (1950); **236**, 2500 (1953).

ИССЛЕДОВАНИЯ В СВЯЗИ С ЗАКОНОМЕРНОСТЯМИ ГЕОХИМИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛОВ В РНР

М. САВУЛ
ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ АКАДЕМИИ РНР,
В. АБАБЕЙ, К. БОТЕЗ и А. МОВИЛЯНУ

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия почти во всех странах мира получило широкое развитие исследование распределения редких и рассеянных элементов; это отразилось на последних исследованиях по геохимии, выполненных в РНР и, особенно, в Яссах.

Развитие подобных исследований в РНР отвечает реальным запросам научного и экономического характера.

Для содействия разрешению некоторых экономических задач, — как например восстановление и развитие химической промышленности, — а также для создания новых, не существовавших в Румынии до второй мировой войны промышленных отраслей, в Институте химии им. ,,П. Пони'' в Яссах были начаты еще в 1947 году исследования по геохимии.

Эти исследования, целью которых являлось заполнить все более ощутимый в науке и экономике пробел, не только должны определить значения кларка некоторых элементов, содержащихся в геологических образованиях на территории РНР, но в то же время, должны выявить известные закономерности относительно распределения некоторых элементов, в зависимости от материнских пород, от геохимических процессов образования этих пород, от физико-химических и палеографических условий их накопления, а также их территориального распределения.

В большинстве случаев данные элементы изучались совместно с главными компонентами материнских пород. Это представляет больше возможностей для уточнения условий их генезиса и их геохимии.

В рамках этих исследований изучалось распределение ванадия, фосфора, марганца, железа, меди, свинца, цинка, кобальта, никеля, а в настоящее время изучается также распределение молибдена и других элементов. Принимая во внимание, что такого рода исследования лишь начинаются, их нельзя было распространить на всю территорию РНР; были исследованы только геологические образования некоторых зон и установлен геохимический профиль Восточных Карпат, в который входят: кристаллическо-мезозойная область, наслоения флиша, а также неовулканические образования Кэлиманского массива, ограничивающего к западу цепь Восточных Карпат в РНР. Геохимия указанных выше элементов изучалась в известняках и доломитах, в вулканических породах, а также в других породах, встречающихся в РНР.

Принимая во внимание значение некоторых микроэлементов — как марганец, медь, кобальт, цинк, молибден, йод и бор — для растительных культур и животноводства, в последнее время исследования захватили также различные типы почв в РНР. Этими исследованиями преследуется цель установить распределение и концентрацию некоторых микроэлементов почвы, а также связь между их распределением и определенными факторами, влияющими на образование почв. В результате исследований будут определены биогеохимические области на территории РНР, что будет в исключительной мере содействовать развитию сельского хозяйства.

Для опытов авторы пользовались образцами пород, минералов и почв, взятых из естественных выходов карьеров и шахт, и реже полученных путем бурения.

Настоящая работа отражает лишь небольшую часть работ сектора геохимии, а именно, работы, в которых рассматривается геохимия некоторых элементов. Эти работы были проведены, в особенности, после 1956 г. До 1956 года сектор геохимии занимался исследованиями, касающимися использования минерального сырья РНР, а также методов и условий его переработки. Ниже будут представлены некоторые более важные данные, касающиеся геохимии исследованных авторами элементов, а также методы, примененные нами при интерпретации геохимических результатов.

I. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ, МИНЕРАЛАХ И ПОЧВАХ РНР

1. Геохимия ванадия

Исследование геохимии ванадия проводилось на железной руде [1], бокситах [2], черных горючих сланцах [3], и олигоценовых сланцах Восточных Карпат [4], считающихся материнскими породами нефти, на углях [5], нефтяных золах [6] и асфальтах [7] РНР.

Анализы проводились по методу экстрагирования ванадия *о*-оксихинолином, с последующим колориметрическим определением фосфорно-вольфрамовой кислотой, описанному, А. П. Виноградовым [8].

В таблице 1 даны результаты относительно среднего содержания ванадия или пределов изменения его содержания в вышеуказанных породах.

Таблица 1

Среднее содержание ванадия в различных породах и нефтяных золах РНР

Порода	Содержание ванадия (в %)
Железная руда:	4.10^{-4} — $8{,}5.10^{-3}$
Месторождения кристаллических сланцев	$5.3.10^{-3}$
Месторождения, замещенные под действием железистых и углекислых вод	$5{,}2.10^{-3}$
Метаморфические контактные месторождения	4.10^{-4}
Бокситы	2.10^{-2} — 8.10^{-2}
Черные горючие сланцы:	
Черные сланцы	$2{,}6.10^{-2}$ — $4{,}4.10^{-2}$
Сферосидериты	$1{,}64.10^{-2}$ — $2{,}36.10^{-2}$
Стекловидные песчаники	$1{,}58.10^{-2}$ — $2{,}26.10^{-2}$
Красные сланцы	$4{,}99.10^{-2}$
Менилитовые сланцы:	
Битуминозные мергели	5.10^{-3}
Менилитовые сланцы	$4{,}2.10^{-3}$
Дисодиловые сланцы	$2{,}88.10^{-2}$
Каустобиолиты:	
Угли месторождения Анина	5.10^{-4} — $7{,}4.10^{-3}$
Угли месторождения Петрошань	4.10^{-4} — $2{,}5.10^{-3}$
Угли других месторождений	2.10^{-4} — $1{,}2.10^{-2}$
Асфальтовые породы	$3{,}3.10^{-3}$ — $1{,}23.10^{-2}$
Сырая нефть (необработанная) и нефтяные отбросы	7.10^{-4} — 3.10^{-3}
Нефтяные золы:	
Зола нефтяного кокса	5.10^{-1}
Зола гудронов	3.10^{-1}
Зола маслянистой нефти	3.10^{-1}
Зола полупарафинистой нефти	$2{,}7.10^{-1}$
Зола парафинистой нефти	$1{,}6.10^{-1}$

Исходя из анализа вышеуказанных данных, можно констатировать, что в железных рудах РНР находится меньшее количество ванадия, чем его среднее содержание в литосфере ($1{,}6.10^{-2}$ %V), тогда как бокситы содержат количества этого элемента в три раза превышающие среднее содержание ванадия в литосфере.

Это концентрирование ванадия в бокситах можно объяснить отношениями изоморфического характера. Известно, что в бокситах находится около 3—3,5 % TiO_2. Ввиду того, что ионы Ti^{4+} и V^{3+} по размерам очень сходны, известные взаимодействия между ними, которые появляются уже на стадии магматической жидкости, могли бы привести к концентрированию ванадия в бокситах.

Содержание ванадия в черных горючих сланцах различно: сланцевые породы содержат большее количество этого элемента, а компактные — гораздо меньшее. В красных сланцах наличие большего количества Fe^{3+} и Ti^{4+} содействовало большей концентрации

ванадия, тогда как содержащиеся в стекловидных песчаниках кальцит и кварц не играли подобной роли.

Из менилитовых сланцев наибольшее количество ванадия содержится в дисодиловых сланцах, в которых глина и битуминозное вещество сыграли положительную роль при концентрировании этого элемента.

Хотя в золах содержатся значительные количества ванадия, в сырой нефти, а также в нефтяных отбросах, содержание его очень низкое: от 7.10^{-4} до 3.10^{-3}%V.

Из представленных в таблице 1 данных относительно распределения ванадия в различных породах и, особенно, в нефтяных золах и осадочных породах РНР можно заключить, что мы не имеем дела с богатой ванадием областью.

Учитывая попытки получить ванадий даже из бедного этим элементом сырья, авторы, в рамках своих исследований, разработали простой метод экстрагирования ванадия из нефтяных зол током хлора, позволяющий концентрировать этот элемент в 600—700 раз.

2. Геохимия фосфора

Для определения фосфора авторы применяли колориметрический метод, указанный В. Флепсом, Б. Симо и Л. Эрдей [9], а также видоизмененный колориметрический метод Д. Н. Фогга и Н. Т. Уилкинсона [10], в котором для восстановления фосфорно-молибденовокислой соли применяется твердая аскорбиновая кислота.

В случае пород с большим содержанием железа авторы применяли весовой метод определения, осаждая дважды фосфор в виде фосфо-молибдата аммония; этот метод описан в работе А. И. Пономарева [11].

При геохимическом исследовании фосфора авторы проследили процессы концентрирования и циркуляции этого элемента в различных вулканических и осадочных породах. Среди осадочных пород авторами были исследованы с одной стороны биогенные и смешанные породы [12], а с другой — осадочные отложения флиша Восточных Карпат. Среди биогенных или смешанных пород были изучены известняки и триасовые доломиты и яшмы Восточных Карпат, черные меловые и дисодиловые олигоценовые сланцы, которые, по мнению некоторых геологов, являются материнскими породами для нефти, а также угли Анины, Петрошань и др.

В таблице 2 представлены результаты исследований содержания P_2O_5 (в%) в различных породах РНР.

Как видно из данных таблицы 2, в образованных из органогенного материала породах фосфор встречается обычно с меньшим кларком, нежели среднее значение в литосфере ($2{,}7 . 10^{-1}$% P_2O_5), и реже в больших концентрациях. Отсутствие больших количеств фосфора в исследованных биогенных породах объясняется современной теорией А. В. Казакова [13], согласно которой, под действием анаэробных

Таблица 2

Содержание P_2O_5 в различных породах РНР

Порода	Содержание P_2O_5 (в %)
Вулканические породы:	
Вулканические породы Дитрэу	$3{,}22.10^{-1}$
Вулканические породы кристаллических образований Бистрицы	$4{,}56.10^{-1}$
Вулканические породы Баната	$2{,}87.10^{-1}$
Вулканические породы массива Апусень (Западных гор)	$2{,}09.10^{-1}$
Вулканические породы Добруджи	$2{,}80.10^{-1}$
Вулканические породы Южных Карпат	$1{,}53.10^{-1}$
Осадочные породы флиша:	
Песчаники	$8{,}5.10^{-2}$
Глины	$1{,}47.10^{-1}$
Мергели	$1{,}72.10^{-1}$
Биогенные и смешанные породы:	
Известняки	1.10^{-2} — 3.10^{-2}
Доломиты	1.10^{-2} — 4.10^{-2}
Яшмы	следы — $5{,}5.10^{-1}$
Черные сланцы	4.10^{-2} — $3{,}7.10^{-1}$
Олигоценовые сланцы	$9{,}3.10^{-2}$ — 1,27
Угли месторождения Анина	2.10^{-3} — $1{,}6.10^{-1}$
Угли месторождения Петрошáнь	$2{,}4.10^{-3}$ — $6{,}6.10^{-2}$
Угли других месторождений	1.10^{-3} — $1{,}3.10^{-1}$

бактерий, первичный фосфор органического вещества (а возможно и неорганического) мог быть удален в виде PH_3.

Некоторые большие количества фосфора, содержащиеся, например, в дисодиловых олигоценовых сланцах, можно объяснить согласно Н. М. Страхову [14], повышением кларка при переходе детрита в пески, алеуритовые слои и мелкозернистый ил.

То же явление концентрации констатируется и в случае осадочных пород, принадлежащих флишу. В подобных породах большее количество фосфора находится в глинистых мергелях и в глинах, тогда как в песчаниках содержание фосфора меньше.

Распределение фосфора в вулканических породах РНР исследовалось на 216 пробах различных областей страны, по сравнению с аналитическими данными, полученными при исследовании 3039 образцов вулканических пород других стран. При исследовании изменения содержания P_2O_5, в зависимости от содержания SiO_2 в данных породах, было констатировано, что, при возрастании содержания SiO_2, уменьшается количество фосфора.

Для иллюстрации указанной зависимости в таблице 3 дано изменение среднего содержания P_2O_5 в зависимости от содержания SiO_2.

Из указанных данных следует, что при переходе от кислых пород к основным и ультраосновным, среднее содержание фосфора постепенно возрастает.

А. Е. Рингвуд [16] объяснил это явление кристалло-химическим соотношением PO_4^{3-} — и SiO_4^{4-}

Таблица 3

Изменение среднего содержания P_2O_5 в зависимости от содержания SiO_2

Содержание SiO_2	Число анализов	Среднее содержание P_2O_5 (в %)
75—80	100	0,116
70—75	294	0,133
65—70	326	0,211
55—65	850	0,220
50—55	571	0,360
45—50	493	0,610
40—45	223	0,970
35—40	100	1,170
30—35	31	2,000
0,60—30	51	2,110

Распределение P_2O_5 в вулканических породах РНР сходно с общим распределением этого элемента в вулканических породах.

3. Геохимия марганца

Для определения марганца в породах, авторы применяли колориметрический метод. По этому методу, марганец окисляют персульфатом аммония в кислой среде, в присутствии Ag^+. При определении общего содержания марганца в почвах авторы применяли метод Лаврухиной, а для определения подвижного и способного к обмену марганца — метод, недавно предложенный П. А. Власюком и Л. Д. Ленденской [17].

Распределение марганца исследовалось на кристаллических сланцах Восточных Карпат [18], на известняках и триасовых доломитах Восточных Карпат [19], на известняках и триасовых доломитах северной Добруджи [20], на отложениях флиша [21], а также на различных почвах [22], [23].

В таблице 4 представлены результаты, касающиеся содержания марганца в различных породах и почвах.

При анализе данных, касающихся содержания марганца в различных породах РНР, можно констатировать, что наибольшее количество этого элемента содержится в карбонатных породах нижнего триаса T_1, а также в известняках T_2, ассоциированных с диабазами северной Добруджи, в известковых песчаниках и амфиболитах.

Что касается распределения марганца в карбонатных породах, заметно явное различие между содержанием его в карбонатных породах северной Добруджи и в сходных породах Восточных Карпат. Это можно объяснить тем, что северная Добруджа занимает краевое положение триасового моря и поэтому, как показали А. Б. Ронов и А. И. Ермишкина [24] небольшое количество марганца, который мог бы попасть в морские воды (принимая во внимание условия сухого

Таблица 4

Содержание марганца в различных породах и почвах РНР

Порода	Число анализов	Содержание марганца (в %)
Карбонатные породы Восточных Карпат:		
Триасовые известняки	28	$9{,}5.10^{-3}$
Триасовые доломиты	71	$1{,}4.10^{-2}$
Кристаллические известняки и доломиты	13	$1{,}9.10^{-2}$
Карбонатные породы северной Добруджи:		
Карбонатные породы T_1 *)	3	$2{,}3.10^{-1}$
Известняки и доломиты T_2	48	$4{,}6.10^{-2}$
Известняки T_2^+, ассоциированные с диабазами	11	$1{,}4.10^{-1}$
Известняки T_2^+ без диабазов	11	$4{,}2.10^{-2}$
Конгломераты T_3	2	$3{,}4.10^{-2}$
Триасовые породы T_1—T_3	75	$6{,}7.10^{-2}$
Породы краевого флиша Восточных Карпат:		
Песчаники	12	$1{,}0.10^{-3}$
Слабоизвестковые песчаники	9	$7{,}1.10^{-2}$
Известковые песчаники	7	$1{,}4.10^{-1}$
Известняки	8	$1{,}3.10^{-1}$
Мергели	10	$1{,}2.10^{-1}$
Глины	31	$3{,}5.10^{-2}$
Кристаллические сланцы Восточных Карпат:		
Ортогнейсы	9	$2{,}4.10^{-2}$
Амфиболиты	5	$1{,}1.10^{-1}$
Парасланцы	23	$5{,}5.10^{-2}$
Кварциты и графитовые сланцы	11	$3{,}7.10^{-2}$
Почвы:		
Почвы, развившиеся на карбонатных породах	37	$5{,}8.10^{-2}$
Почвы, развившиеся на кристаллических сланцах	51	$5{,}4.10^{-2}$
Черноземы на лессе	22	$6{,}3.10^{-2}$
Бурые лесные почвы	27	$5{,}5.10^{-2}$

*) T_1 — нижний триас; T_2 и T_2^+ — средний триас; T_3 — верхний триас.

климата) осаждался в зоне морского побережья, тогда как в открытом море оставались лишь незначительные количества марганца.

Что касается содержания марганца в кристаллических сланцах Восточных Карпат, оно изменяется в зависимости от природы пород.

Среднее содержание марганца в породах кластового происхождения с содержанием серицита, серицитовых сланцев, псамитовых гнейсов, слюдяных сланцев равняется 5,5; 10^{-2}% Mn, а в породах, в которых первоначально содержалось каустобиолитическое вещество, среднее содержание марганца составляет 3,71 : 10^{-2}%.

Породы с преобладающим магматогенным характером различаются даже между собой в отношении содержания марганца. Так, например, в то время как амфиболиты содержат наибольшее количество этого элемента, в ортогнейсах оно весьма мало.

Породы краевого флиша Восточных Карпат содержат различные количества марганца. Известняки и мергели содержат его в наи-

больших количествах, тогда как глины — в наименьших, а песчаники занимают промежуточное место.

Вообще, почвы, развившиеся на различных породах, для которых процесс образования различен, содержат приблизительно то же количество марганца, а именно, $5{,}4—6{,}3 \cdot 10^{-2}\%$.

Подвижный и способный к обмену марганец находится в исследованных почвах в гораздо меньшем количестве. На основании проведенных исследований авторы вывели, что для изучаемых почв не характерны ни избыток, ни недостаток марганца.

4. Геохимия меди, цинка и свинца

Для исследования распределения этих элементов в породах, минералах и почвах, применялись, главным образом, колориметрические методы.

Для определения меди применялся дитизоновый метод [25], а также диетилдитиокарбаматный метод описанные Е. В. Бобко [26]. Для колориметрических определений мы пользовались колориметром FEK-M, а в последнее время — спектрофотометром SF-4; окрашенный в желтый цвет раствор представляет максимум поглощения при $\lambda = 440\ \mu$.

Определение цинка и свинца в породах, минералах и почвах проводилось по методу с дитизоном [25].

Геохимическое распределение этих микроэлементов было изучено на известняках и доломитах Восточных Карпат [27], на карбонатных триасовых породах Северной Добруджи [28], на кристаллических сланцах Восточных Карпат [29], на палеогенном флише из Валя Таркэулуй [30], на вулканических породах [31], на углях [32] и на почвах области Сучава, а также в других районах страны [33], [34].

В таблице 5 приведены результаты, касающиеся содержания меди, цинка и свинца в различных породах, минералах и почвах РНР.

При анализе данных таблицы 5 можно констатировать, что наибольшее количество меди находится в вулканических породах и в некоторых кристаллических сланцах Восточных Карпат, тогда как в дацитах, в различных углях, а также в известняках и доломитах Восточных Карпат содержание меди изменяется от $2{,}2.10^{-4}$ до $3{,}3 \cdot 10^{-3}\%$ Cu. В почвах содержание меди также незначительно; от $9{,}4 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}6 \cdot 10^{-3}\%$ Cu.

Следует отметить, что даже в пределах одной и той же категории пород содержание меди значительно изменяется.

Так, например, в случае кристаллических сланцев, парасланцы содержат в среднем $3{,}1 \cdot 10^{-3}\%$ Cu, в то время как графитовые породы содержат в среднем $M_{11} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\%$ Cu.

Большее количество меди содержится в амфиболитах и ортогнейсах. Среднее содержание меди в амфиболитах $M_5 = 4{,}0.10^{-3}$, а в ортогнейсах — $M_9 = 3{,}9.10^{-3}\%$ Cu.

Таблица 5

Содержание меди, цинка и свинца в различных породах, минералах и почвах РНР

Порода	Число анализов	Содержание микроэлементов (в %)		
		Cu	Zn	Pb
Известняки и доломиты Восточных Карпат:				
Триасовые известняки	10	$3{,}3.10^{-3}$	$4{,}0.10^{-3}$	$2{,}6.10^{-3}$
Триасовые доломиты	9	$1{,}1.10^{-3}$	$5{,}3.10^{-3}$	$3{,}5.10^{-3}$
Кристаллические известняки и доломиты	9	$3{,}3.10^{-3}$	$4{,}2.10^{-3}$	$2{,}4.10^{-3}$
Известняки утесов и эоцена	3	$1{,}3.10^{-3}$	$5{,}6.10^{-3}$	$3{,}0.10^{-3}$
Карбонатные триасовые породы северной Добруджи:				
Девонские породы	3	$2{,}0.10^{-3}$	$3{,}1.10^{-3}$	$5{,}3.10^{-4}$
Триасовые породы	57	$1{,}9.10^{-3}$	$1{,}9.10^{-3}$	$1{,}2.10^{-3}$
Юрские породы	1	$6{,}0.10^{-4}$	$1{,}4.10^{-3}$	$6{,}1.10^{-4}$
Кристаллические сланцы Восточных Карпат:				
Парасланцы	13	$3{,}1.10^{-3}$	$8{,}2.10^{-3}$	$9{,}6.10^{-4}$
Кварциты и графитовые сланцы	11	$2{,}5.10^{-3}$	$6{,}6.10^{-3}$	$6{,}2.10^{-4}$
Амфиболиты	5	$4{,}0.10^{-3}$	$6{,}2.10^{-3}$	$3{,}4.10^{-4}$
Ортогнейсы	9	$3{,}9.10^{-3}$	$3{,}9.10^{-3}$	$3{,}3.10^{-4}$
Палеогенный флиш Валя Таркэулуй:				
Песчаники	22	$8{,}3.10^{-4}$	$2{,}3.10^{-3}$	$9{,}9.10^{-4}$
Мергели	9	$2{,}2.10^{-3}$	$3{,}3.10^{-3}$	$1{,}1.10^{-3}$
Глины	8	$6{,}9.10^{-3}$	$5{,}2.10^{-3}$	$2{,}5.10^{-3}$
Вулканические породы:				
Дациты	7	$5{,}7.10^{-4}$	$7{,}2.10^{-3}$	$2{,}8.10^{-3}$
Андезиты верхнего слоя	5	$7{,}2.10^{-3}$	$5{,}6.10^{-3}$	$3{,}9.10^{-3}$
Жильные базальты	2	$8{,}3.10^{-3}$	$8{,}0.10^{-3}$	$2{,}0.10^{-4}$
Различные андезиты	7	$4{,}6.10^{-3}$	$6{,}1.10^{-3}$	$1{,}9.10^{-3}$
Пиритизованные андезиты	2	$6{,}4.10^{-3}$	$1{,}4.10^{-2}$	$5{,}8.10^{-3}$
Угли:				
Антрацит	2	$4{,}0.10^{-4}$	$2{,}9.10^{-4}$	$0{,}9.10^{-4}$
Каменный уголь	2	$2{,}2.10^{-4}$	$2{,}0.10^{-4}$	$1{,}0.10^{-4}$
Бурый уголь	4	$6{,}3.10^{-4}$	$1{,}1.10^{-3}$	$2{,}9.10^{-4}$
Лигнит	2	$9{,}8.10^{-4}$	$2{,}8.10^{-3}$	$3{,}5.10^{-4}$
Почвы:				
Почвы, развившиеся на осадочных породах	29	$1{,}6.10^{-3}$	$5{,}9.10^{-3}$	$1{,}8.10^{-3}$
Почвы, развившиеся на кристаллических сланцах	19	$1{,}3.10^{-3}$	$4{,}0.10^{-3}$	$1{,}9.10^{-3}$
Черноземы, развившиеся на лессе	22	$1{,}6.10^{-3}$	—	—
Бурые лесные почвы	16	$9{,}4.10^{-4}$	—	—

Что касается распределения этого элемента в песчаниках, мергелях и глинах, количество меди возрастает от песчаников к мергелям и глинам.

В вулканических породах Кэлиманского массива общее среднее содержание меди равняется $4{,}4.10^{-3}$% Cu. В этих породах содержание меди заметно изменяется в зависимости от их химизма.

Так, например, в дацитах среднее содержание $M_7 = 5{,}7.10^{-4}\%$ Cu, а андезитах верхнего слоя $M_5 = 7{,}2.10^{-3}\%$ Cu, а в жильных базальтах $M_2 = 8{,}3.10^{-3}\%$ Cu.

При исследовании содержания меди в различных минералах, составляющих эти породы, было найдено, что роговая обманка содержит $1{,}6.10^{-2}\%$ Cu, а плагиоклазы — $1{,}2.10^{-3}\%$ Cu.

Как и в случае меди, наибольшее содержание цинка наблюдается в вулканических породах и в кристаллических сланцах Восточных Карпат. Среди исследованных карбонатных пород триасовые породы северной Добруджи содержат больше цинка, чем известняки и доломиты Восточных Карпат.

Небольшие количества цинка находятся в углях, в триасовых карбонатных породах северной Добруджи и осадочных породах палеогенного флиша (Валя Таркэулуй). В этих породах содержание цинка изменяется от $2{,}0.10^{-4}$ до $5{,}2.10^{-3}\%$ Zn.

Вулканические породы Кэлиманского массива содержат больше цинка. Если не принимать во внимание пиритизованных андезитов, в которых содержание цинка больше, среднее его содержание для 23 образцов $M_{23} = 6{,}2.10^{-3}\%$ Zn. В последних, содержание цинка изменяется в зависимости от характера породы. Так например, жильные базальты содержат $M_2 = 8{,}3.10^{-3}\%$ Zn, дациты $M_7 = 7{,}2.10^{-3}\%$ Zn, а андезиты верхнего слоя $M_5 = 5{,}6.10^{-3}\%$ Zn.

Почвы, развившиеся на осадочных породах, содержат больше цинка, чем почвы, развившиеся на кристаллических сланцах. Это можно объяснить образованием нерастворимых карбонатов, которые труднее вымываются содержащимися в почве растворами.

Что касается свинца, он находится в меньших количествах, чем другие микроэлементы. Большие количества этого элемента находятся в известняках и доломитах Восточных Карпат, а также в вулканических породах, в особенности, в пиритизованных андезитах, содержащих $5{,}8.10^{-3}\%$ Pb.

Триасовые карбонатные породы Северной Добруджи, так же как и кристаллические сланцы Восточных Карпат, содержат от $3{,}3.10^{-4}$ до $1{,}2.10^{-3}\%$ Pb, т.е. очень малые количества этого элемента.

В вулканических породах Кэлиманского массива количество свинца почти в 2 раза больше, чем в известняках и доломитах. Меньше всего свинца среди пород этой категории находится в жильных базальтах, $M_2 = 2{,}0.10^{-4}\%$ Pb, тогда как пиритизованные и содержащиеся в верхних слоях андезиты содержат наибольшее количество этого элемента; в последних содержится $M_5 = 3{,}9.10^{-3}\%$ Pb.

Почвы и, в особенности, угли содержат небольшие количества свинца.

В общем, из анализа геохимии меди, цинка и свинца в различных породах и почвах РНР можно сделать вывод о том, что в отношении их распределения не замечено аномалий.

Почти во всех случаях содержание микроэлементов изменяется в порядке Zn > Cu > Pb.

Следует обратить внимание на равномерное распределение микроэлементов в песчаниках, мергелях и глинах. Во всех случаях, количество микроэлементов возрастает от псефитов к пелитам. В таблице 6 указаны данные, иллюстрирующие это равномерное распределение.

Таблица 6

Содержание микроэлементов в псефитах, псамитах и пелитах

Порода	Содержание микроэлементов (в %)		
	Cu	Zn	Pb
Псефиты	$3,0.10^{-4}$	$6,0.10^{-4}$	$8,0.10^{-4}$
Псамиты	$1,0.10^{-3}$	$2,3.10^{-3}$	$9,9.10^{-4}$
Пелиты	$6,7.10^{-3}$	$5,2.10^{-3}$	$2,4.10^{-3}$

5. Геохимия кобальта и никеля

Геохимия этих рассеянных элементов исследовалась в последнее время на ряде пород краевого флиша Восточных Карпат Северной Молдовы, — Гура Хуморулуй [21], и, в особенности, на почвах [33], [34].

Для определения кобальта авторы пользовались колориметрическим методом с применением *R*-нитрозо соли, предложенным Ю. Н. Книповичем и Ю. В. Морачевским [35], широко использующимся для анализа содержания кобальта в породах, почвах и биологическом материале.

Колориметрирование содержащих кобальт в виде комплексных соединений растворов производилось, как и в случае меди, на спектрофотометре SF-4; растворы представляют максимум поглощения при $\lambda = 525\ m\mu$.

Никель определяли также колориметрическим способом. Отделение его от железа, алюминия, кобальта и других элементов производилось экстрагированием хлороформом никель-диметилглиоксимового комплекса, по методу, описанному Е. Б. Сэнделом [25].

При обработке хлористо водородной кислотой никель переходит в водную фазу, где в присутствии спиртового раствора иода и диметилглиоксима образуется иодный комплекс никель-диметилглиоксима, окрашенный в желтый цвет. Его фотоколориметрируют, применяя зеленый фильтр.

В таблице 7 даны результаты, касающиеся содержания кобальта и никеля в исследованных породах и почвах.

Кроме общего содержания кобальта в верхних горизонтах разрезов почв определяли также подвижный Co. Последний определяли, используя азотнокислые экстракты по методу, недавно предложенному, Я. В. Пейве и Н. М. Ивановой [36].

Из анализа данных таблицы 7 констатируется, что наибольшее количество кобальта содержится в глинах, а наименьшее — в извест-

Таблица 7

Содержание кобальта и никеля в породах и почвах РНР

Тип породы	Число анализов	Содержание микроэлементов (в %)	
		Co	Ni
Песчаники	10; 12	$1{,}5.10^{-4}$	$8{,}1.10^{-4}$
Слабоизвестковые песчаники	10	$2{,}3.10^{-4}$	$1{,}3.10^{-3}$
Известковые песчаники	7	$2{,}1.10^{-4}$	$1{,}3.10^{-3}$
Известняки	8	$7{,}7.10^{-5}$	$5{,}7.10^{-4}$
Мергели	11; 10	$4{,}6.10^{-4}$	$1{,}8.10^{-3}$
Глины	31	$1{,}0.10^{-3}$	$7{,}3.10^{-3}$
Почвы:			
Почвы на осадочных породах	27	$3{,}0.10^{-4}$	—
Почвы на кристаллических сланцах	19	$2{,}3.10^{-4}$	—
Черноземы	22	$5{,}2.10^{-4}$	—
Бурые лесные почвы	16	$3{,}7.10^{-4}$	—

няках. Песчаники и мергели содержат от $1{,}4.10^{-4}$ до $4{,}6.10^{-4}$% Co и, следовательно, занимают промежуточное положение.

Распределение никеля в перечисленных породах следует в общих чертах распределению кобальта. Наибольшее количество никеля находится в глинах, затем мергелях и песчаниках. Из всех исследованных пород, известняки содержат наименьшее количество никеля.

Отношение никель: кобальт, характеризующее распределение указанных двух элементов, равняется 6,43 и остается почти постоянным для всех видов пород.

Развившиеся на основе осадочных пород почвы содержат больше кобальта, нежели почвы, образовавшиеся на основе кристаллических сланцев.

По содержанию подвижного Co констатируется, что для некоторых почв содержание этого элемента недостаточно. В такого рода почвах, в особенности в бурых лесных почвах и в подзолях, содержание подвижного Co меньше $0{,}5.10^{-4}$%.

II. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

Для интерпретации аналитических результатов, полученных при геохимических исследованиях, проведенных в Институте Химии им. „П. Пони" в Яссах, используется статистический метод. Для этого следовало выполнить большое число анализов, в особенности, для элементов, для которых известно мало литературных данных.

Статистический метод позволяет устранить отклонения и, в то же время, выяснить общие закономерности распределения элементов.

Вопрос установления законов распределения рассеянных элементов весьма важен и давно занимает ученых, работающих в области геохимии. Для того, чтобы показать, каково значение этой проблемы, следует напомнить, что тематика важного симпозиона по геохимии,

происходившего в Москве в декабре 1957 г., была посвящена исключительно законам распределения рассеянных элементов в магматических породах.

Законы распределения химических элементов как в магматических, так и в осадочных породах представляют очень большой интерес для разрешения вопросов генезиса, прогноза и проспектирования для обнаружения новых баз минерального сырья, в особенности того, которое классическими методами, находящимися сегодня в распоряжении геологов-разведчиков, открыть невозможно.

Как указывается в передовой статье журнала ,,Геохимия'' [37] более глубокое распознавание законов распределения рассеянных элементов позволит открыть новые месторождения сырья, которые пока скрыты и безусловно более важные, чем все до сих пор известные.

Используя статистический метод интерпретации результатов, полученных на основе большого числа анализов, были составлены кривые, выражающие изменения содержания одних элементов в зависимости от других. Эти графики позволили сделать важные выводы относительно условий концентрирования некоторых рассеянных элементов в породах, относительно влияния, оказываемого некоторыми главными компонентами при концентрации или рассеянии этих (рассеянных) элементов, а также относительно их изоморфизма. В некоторых случаях, располагая большим количеством аналитических данных для получения согласных результатов, авторы использовали график, на котором по оси абсцисс откладывали изменения процентного содержания данного элемента (обычно главного), в известных пределах его содержания, а по оси ординат — изменение содержания рассеянного элемента. Используя подобные графики и начертив проекции среднего содержания рассеянного компонента, полученные в определенных пределах концентрации главного компонента, авторы получили очень показательные кривые, из которых вытекает изменение содержания одного элемента в зависимости от содержания другого. М. Савул и В. Янович [38] применили подобный график для изучения изменения содержания MnO в зависимости от содержания SiO_2 в кристаллических сланцах Карпат. На рис. 1 представлена эта диаграмма, установленная на основании 1311 аналитических данных.

Как видно из этой диаграммы, вместо поля проекций, представляющих содержание MnO, распределяющегося на большую площадь диаграммы, проводится кривая средних значений, из которой ясно видно уменьшение содержания MnO в зависимости от возрастания содержания SiO_2.

М. Савул и К. Ботез [15] получили аналогичную кривую, из которой вытекает изменения содержания P_2O_5 в зависимости от содержания SiO_2. На рис. 2 представлены изменения процентного содержания P_2O_5 в зависимости от содержания SiO_2.

Средние значения содержания P_2O_5 в вулканических породах вычислялись на основании 3039 аналитических данных, взятых из литературы. На кривой, выражающей эти средние значения, отложили индивидуальные значения, а также средние, выражающие содержание

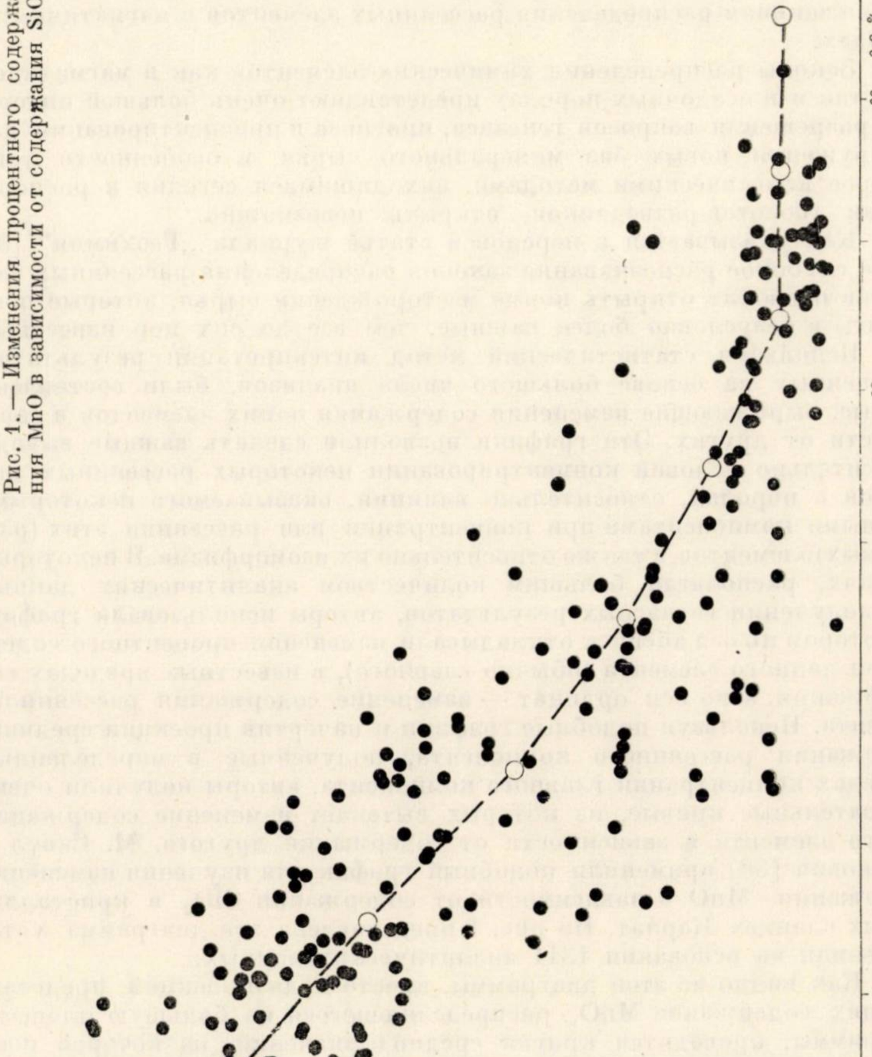


Рис. 1. — Изменения процентного содержания MnO в зависимости от содержания SiO_2.

P_2O_5 в магматических породах РНР. Из этого графика ясно видно, что изменение содержания P_2O_5 в магматических породах РНР происходит по тому же закону, как и в магматических породах других областей земного шара.

Подобные графики были получены и для других элементов.

Статистический метод применялся также с целью установить, как часто встречается данный элемент в различных породах или геологических образованиях. При этом было констатировано, что в боль-

Рис. 2. — Изменение содержания P_2O_5 в зависимости от степени кислотности вулканических пород в РНР. M = общая средняя; M′ = средняя для вулканических пород РНР.

шинстве случаев кривые, показывающие эту частоту, ассимметричны; они больше наклонены в сторону оси ординат и меньше в сторону оси абсцисс, по отношению к которой при больших значениях они становятся ассимптотными. Подобные кривые были установлены для иллюстрации частоты залегания марганца, меди, цинка, свинца, кобальта и никеля, для различных пород, минералов и почв РНР. На рис. 3 дана в виде примера кривая частоты содержания MnO в триасовых доломитах Восточных Карпат, полученная М. Савул и А. Мовиляну [19].

Если отложить на оси абсцисс логарифмические значения содержания марганца, предыдущая кривая заменяется симметричной кривой, которая, согласно Л. Г. Аренсу [39], [40], показывает логнормальное распределение содержания марганца. Л. Г. Аренс установил этот закон для вулканических пород, показав, что „в типично вул-

канической породе концентрация данного элемента распределена логнормально".

Получив опытные данные и построив подобную диаграмму для различных изученных элементов, авторы нашли сходное распределение их также и в других видах пород. Таким образом, была установлена применимость этого закона не только для магматических но и для осадочных и метаморфических пород. То же распределение было получено А. Б. Роновым и З. В. Хлебниковой [41] для

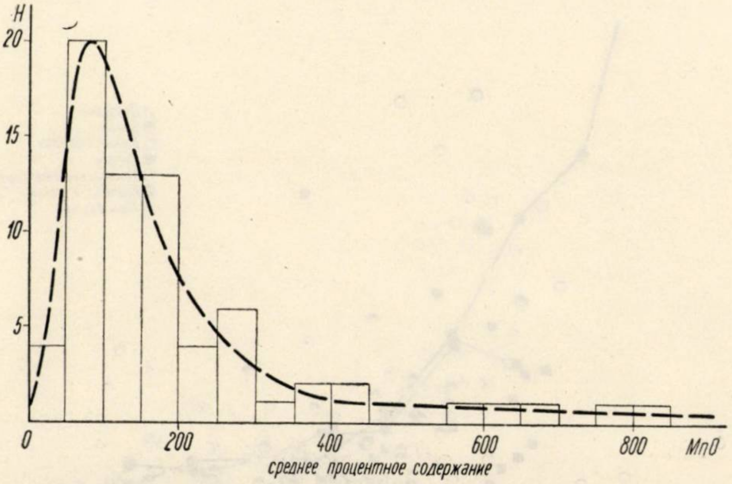


Рис. 3. — Частота залегания MnO в триасовых доломитах.

рассеянных элементов русской платформы; указанные авторы упоминают при этом о данных авторами настоящего сообщения кривых, касающихся распределения марганца в известняках и доломитах.

При построении гистограмм, показывающих изменение некоторого рассеянного элемента в зависимости от небольшой области концентрации главного элемента, можно сделать весьма важные с теоретической и практической точек зрения выводы. М. Савул и К. Ботез [15], которые построили подобные гистограммы, выражающие изменение содержания P_2O_5 в известных пределах содержания SiO_2, установили, что наибольшая вероятность нахождения превышающих 1% концентраций P_2O_5 представляется в случае пород, содержащих 30—40% SiO_2. В еще больших концентрациях можно найти P_2O_5 в породах, содержащих 0—10% SiO_2, и, в особенности, в породах, содержащих 0,5% SiO_2.

Для выявления соотношения между различными рассеянными элементами, применялся метод треугольных диаграмм. При построении подобных диаграмм Cu-Zn-Pb для кристаллических сланцев Восточных Карпат, для пород флиша, для вулканических пород Кэлиманского массива, а также для других случаев, можно констатировать,

что проекции анализов группируются преимущественно в половине треугольника, соответствующей углу Zn, так что геохимический профиль Восточных Карпат принимает областной характер, отличающийся в особенности, малыми значениями для Pb.

На рис. 4 представлена подобная диаграмма для соотношения Cu : Zn : Pb вулканических пород Кэлиманского массива, установленная М. Савул., В. Абабей и О. Никита [31].

Рис. 4. — Треугольная диаграмма Cu-Zn-Pb для пород Кэлиманского массива.

На этой диаграмме видны три группы вулканических пород, а именно: базальтовых (I), андезитовых (II) и дацитовых (III).

Одновременно с исследованием геохимического распределения некоторых рассеянных элементов, М. Савул с сотр. [42], [43], [44], предприняли геохимическое исследование некоторых категорий пород, как например карбонатных пород Восточных Карпат и северной Добруджи.

Для характеристики подобных пород авторы использовали диаграмму, предложенную Вишняковым [45].

При исследовании 117 образцов карбонатных пород триаса северной Молдовы и района Лакул Рошу можно было констатировать

существование зональности содержания магния, возрастающего с севера на юг, напоминая установленные А. Б. Роновым зональности содержания магния в карбонатных породах русской платформы.

При проведении этих исследований можно было проверить для Восточных Карпат в РНР применимость хронологического закона изменения содержания магния, данного А. П. Виноградовым, А, Б. Роновым и В. М. Ратынским [46].

При изучении распределения некоторых рассеянных элементов в карбонатных породах удалось установить, что в случае таких пород в северной Добрудже марганец тоже представляет зональное распределение. Подобное явление было замечено А. Б. Роновым [24] для карбонатных пород русской платформы.

Для объяснения явления концентрации или распределения некоторых элементов, при интерпретации аналитических данных, были использованы кристаллохимические и изоморфические соотношения между ионами, влияние отрицательно заряженных ионов, органических веществ, а также адсорбирующая способность глин и т.д.

Подобные методы интерпретации приводят к более глубокому объяснению изученных явлений и ставят новые задачи, целью которых является еще большее углубление геохимических исследований.

Развитие геохимических исследований в этом направлении с применением методов интерпретации, охватывающих как можно полнее сложные и скрытые явления, которые происходят в природе, но которые человек в состоянии все лучше познавать, представляет большой теоретический и практический интерес. Таким образом, изучая изменение химизма различных геологических образований и познавая законы, определяющие известное распределение различных элементов можно получить ценные указания относительно локализации и качества месторождений руд, что содействует расширению сырьевой базы. В некоторых случаях само зональное изменение кларка может указать направление обогащения некоторых элементов до образования руды, а в других — большие кларки могут стать источниками добывания некоторых элементов, как германия, ванадия и, особенно, редких элементов.

Ознакомление с территориальным распределением некоторых элементов как марганец, медь, цинк, кобальт, иод, бор, в породах и почвах является абсолютно необходимым для развития сельского хозяйства, животноводства и даже народного здравоохранения.

Начатые 10 лет тому назад геохимические исследования развиваются в РНР непрерывно. Они вносят ценный вклад в развитие геохимии, в познание почвы и недр страны.

Дальнейшее развитие этих исследований, обеспеченное экономическими условиями страны и особой заботой Румынской Рабочей Партии о развитии науки, будет в еще большей мере содействовать выполнению экономических задач построения социализма в Румынской Народной Республике.

Сообщение, сделанное на научной сессии, организованной по случаю столетней годовщины Ясского университета им. Ал. И. Куза, в октябре 1960 г.

Институт химии имени ,,П. Пони"
Ясский филиал Академии РНР

ЛИТЕРАТУРА

1. M. SAVUL, *Geochimia vanadiului în Republica Populară Romînă. IV. Vanadiul în minereurile de fier.* Comunicările Acad. R.P.R., **1**, 77 (1951).
2. M. SAVUL, C. BOTEZ, *Geochimia vanadiului în Republica Populară Romînă. III. Vanadiul în bauxite.* Comunicările Acad. R.P.R., **1**, *1*, 69 (1951).
3. M. SAVUL, *Geochimia vanadiului în Republica Populară Romînă. II. Seria șisturilor bituminoase, roci mume de petrol din Carpații orientali.* Anal. Acad. R.P.R., **11**, 769 (1949).
4. — *Geochimia vanadiului în Republica Populară Romînă. VII. Șisturile oligocene, roci mume de petrol.* Studii și Cerc. Șt. Iași **5**, *3–4*, 143 (1954).
5. — *Asupra conținutului de vanadiu în cărbuni.* Studii și Cerc. Șt. Iași, **1**, 33 (1953).
6. — *Geochimia vanadiului în Republica Populară Romînă. V. Vanadiul în cenușele de petrol.* Bul. Șt. Acad. Secț. Șt. Tehn. și Chim., **3**, *1*, 133 (1951).
7. — *Geochimia vanadiului în Republica Populară Romînă. VIII. Vanadiul în asfalturile naturale.* Studii și Cerc. Șt. Iași, **5**, *3–4*, 147, (1954).
8. А. П. ВИНОГРАДОВ, *Колориметрическое определение ванадия с фосфовольфрамовой кислотой*, ДАН СССР, **10**, 249—252 (1931).
9. V. FLEPS, B. SIMO, L. ERDEY, *Bestimmung des Phosphorpentoxydgehaltes von Silikatgesteinen.* Acta Chim. Ung. Budapest, **5**, *1–2*, 81 (1954).
10. D. N. FOGG, N. T. WILKINSON, *The colorimetric determination of phosphorus.* The Analyst, **83**, 988, 406–414 (1958).
11. А. И. ПОНОМАРЕВ, *Методы химического анализа минералов и горных пород.* Москва, 1951, стр. 194—206.
12. M. SAVUL, C. BOTEZ, *Geochimia fosforului în Republica Populară Romînă. I. Distribuția clarkeică a fosforului în biolite.* Studii și Cercetări Șt. Iași, **6**, 3–4, 149 (1955).
13. А. В. КАЗАКОВ, *Геотектоника и формирование фосфоритных месторождений.* Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая 42 (1950).
14. Н. М. СТРАХОВ, *Закономерности возникновения и распределения осадочных полезных ископаемых.* Природа *6*, 3—14, (1954).
15. M. SAVUL, C. BOTEZ, *Geochimia fosforului în Republica Populară Romînă.* II. *Fosforul în rocile magmatice.* Studii și Cerc. Șt. Chim. Iași, **7**, *2*, 33 (1956).
16. A. RINGWOOD, *The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. I. The influence of electronegativity,* Geochimica et Cosmochimica Acta, **7**, 189–202 (1955).
17. П. А. ВЛАСЮК, Л. Д. ЛЕНДЕНСКАЯ, Почвоведение, *6*, 321—333 (1950).
18. M. SAVUL, A. MOVILEANU, *Manganul, cuprul, zincul și plumbul, ca elemente minore în șisturile cristaline din Carpații orientali.* Studii și Cercet. Științ. Chim. Iași, **9**, *2*, 229–250 (1958).
19. — *Manganul ca element minor în calcarele și dolomitele triasice din Carpații orientali.* Studii și Cerc. Șt. Chim. Iași, **7**, *1*, 159–179 (1956).
20. — *Distribuția clarkeică a manganului în calcarele triasice din Dobrogea de nord.* Studii și Cerc. Șt. Chim. Iași, **10**, *2*, 207–227 (1959).
21. M. SAVUL, C. BOTEZ, L. IONESI, A. NACU, *Distribuția unor elemente în depozitele senoniene, eocene și oligocene din Flișul marginal al Carpaților orientali din Moldova de nord — Valea Humorului.* Studii și Cerc. Șt. Chim. Iași (в печати).
22. V. ABABEI, *Distribuția diferitelor forme de mangan în solurile de munte din regiunea Suceava I. Manganul în solurile evoluate pe șisturi negre, conglomerate și roci carbonatate.* Studii și Cerc. Șt. Chim. Iași, **9**, *1*, 35–55 (1958).

23. V. ABABEI, *Distribuţia diferitelor forme de mangan în solurile din Regiunea Suceava. II. Manganul în soiurile evoluate pe şisturi cristaline* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi, **10**, *1*, 113—130 (9159).
24. А. Б. РОНОВ, А. И. ЕРМИШКИНА, *Распределение марганца в осадочных породах.* Геохимия, *2*, 206—225 (1959).
25. E. B. SANDELL, *Colorimetric determination of traces of metals.* New-York—London, 1950, 295, 388, 616.
26. Е. В. БОБКО, *Определение малых количеств меди в почвах растительных и животных организмах.* Сборник. Агрохимические методы исследования почв. АН СССР, Москва, 275 (1954).
27. M. SAVUL, V. ABABEI, *Cu, Zn, Pb, ca elemente minore în calcarele şi dolomitele din Carpaţii orientali.* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi, **7**, *1*, 181—200 (1956).
28. M. SAVUL, A. MOVILEANU, *Cuprul, zincul şi plumbul ca elemente urmă în rocile carbonatate triasice din Dobrogea de nord.* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi. (в пецати).
29. — *Manganul, cuprul, zincul şi plumbul ca elemente minore în şisturile cristaline din Carpaţii orientali.* Studii şi Cerc., Şt. Chim. Iaşi, 9, *2*, 229—250 (1958).
30. M. SAVUL, C. BOTEZ, P. JEANRENAUD, L. IONESI, *Geochimia elementelor minore Cu, Pb, Zn din Flişul paleogen în facies de Tarcău şi Fusaru — Valea Tarcăului (Carpaţii orientali).* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi., **9**, *1*, 57—81 (1958).
31. M. SAVUL, V. ABABEI, C. NICHITA, *Zincul, plumbul şi cuprul ca elemente minore în rocile vulcanice din Munţii Călimani.* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi., **7**, *2*, 89—116 (1956).
32. M. SAVUL, V. ABABEI, *Conţinutul de Cu, Zn, Pb în cîteva tipuri de cărbuni din R.P.R.* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi., **9**, *2*, 251—269 (1958).
33. — *Contribuţii la cunoaşterea distribuţiei Cu, Co, Zn şi Pb în unele soluri din regiunea muntoasă Cîmpulung-Moldovenesc.* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi. **10**, *2*, 229—246 (1959).
34. V. ABABEI, D. AFUSOAIE, *Distribuţia geochimică a Mn, Cu, Co în cîteva tipuri de soluri din R.P.R.* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi., (в печати).
35. Ю. Н. КНИПОВИЧ, Ю. В. МОРАЧЕВСКИЙ, *Анализ минерального сырья.* Ленинград, 428 (1956).
36. Я. В. ПЕЙВЕ, Н. Н. ИВАНОВА, *О содержании и методах определения меди в почвах.* Почвоведение, *11* (1953).
37. * * * *Важнейшие задачи геохимии.* Геохимия, *1*, 3—5, (1959).
38. M. SAVUL, V. IANOVICI, *Chimismul şi originea rocilor cu mangan din cristalinul Bistriţei.* Bul., Ştiinţ. Acad. R. P. R. Secţia Geografie şi Geolog., **2**, *1*, 119—169 (1957).
39. L. H. AHRENS, *The lognormal distribution of the elements I. A fundamental law of Geochemistry and its subsidiary.* Geochimica et Cosmochimica Acta, **5**, 49—73 (1954).
40. — *The lognormal distribution of the elements.* Geochimica et Cosmochimica Acta, **6**, 121—131 (1954).
41. А. Б. РОНОВ, З. В. ХЛЕБНИКОВА, Геохимия **6**, 449—469 (1957).
42. M. SAVUL, C. BOTEZ, *Cercetări geochimice asupra calcarelor şi dolomitelor din Carpaţii orientali.* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi., **6**, *1—2*, 251—268 (1955).
43. M. SAVUL, V. ABABEI, P. JEANRENAUD, *Cercetări geochimice asupra calcarelor şi dolomitelor din Carpaţii orientali. Calcarele şi dolomitele triasice din zona cristalino-mezozoică a Munţilor Hăghimaş.* Studii şi Cerc. Şt. Chim. Iaşi., **6**, *3—4*, 123—136 (1955).
44. M. SAVUL, A. MOVILEANU, *Cercetări geochimice asupra calcarelor şi dolomitelor din Carpaţii orientali. III. Calcarele şi dolomitele cristaline din cuprinsul cristalinului Bistriţei.* Studii şi Cerc. Ştiinţ. Chim. Iaşi, **6**, *3—4*, 190 (1955).
45. Л. Б. РУХИН, *Основы литологии*, Москва, 1953, стр. 116.
46. А. П. ВИНОГРАДОВ, А. Б. РОНОВ, В. М. РАТЫНСКИЙ, Известия АН СССР, Серия Геологическая *1*, 33 (1953).

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ*)

И. В. НИКОЛЕСКУ и А. ПОПЕСКУ

Механизм гетерогенно-каталитических процессов тесно связан с электрическими свойствами твердого тела, имея в виду, что электронное взаимодействие между реагирующим веществом и катализатором является доминирующим фактором в каталитических реакциях. По мере того как мы будем обладать большим количеством данных относительно электрических свойств катализатора, мы сможем более точно определять электронный обмен, катализатор — реагирующее вещество, и в то же время сможем с большей уверенностью объяснить механизм определенного каталитического процесса.

Достижения последних 25 лет в области физики твердых тел дают возможность более правильного понимания каталитических поверхностных процессов, в особенности, принимая во внимание электрические свойства полупроводников [1]—[5].

Известно небольшое количество работ, авторы которых уделяли особое внимание изучению катализаторов, используемых в процессе ароматизации углеводородов. Р. Р. Шампан, Р. Г. Гриффис и С. Ф. Марш [6] опубликовали работу, в которой устанавливают связь между кажущейся энергией активации электропроводности и энергией активации реакции ароматизации *н*-гептана, на катализаторе $Cr_2O_3 - Al_2O_3$, в связи с содержанием Cr_2O_3 в катализаторе.

Не известны такие работы, целью которых являлось бы выяснение связи между каталитической активностью катализаторов, применяемых при ароматизации углеводородов, и кажущейся энергией активации

*) Сообщение, представленное на Румыно-советском совещании „Вопросы химии углеводородов", 3–5 декабря 1959 г.

электропроводности, для платиновых, никелевых и никелевоокисных катализаторов на различных носителях.

Исходя из указанной точки зрения, мы поставили перед собой цель исследовать некоторые связи между электрическими свойствами этих катализаторов. Мы уже опубликовали ряд полученных результатов [7], указывая на температурное изменение электропроводности катализатора $Pt-Al_2O_3$ и $PtO-Al_2O_3$, а равно и на полупроводниковый характер чистой окиси платины.

В настоящей работе мы стремились определить также связь между кажущейся энергией активации реакции дегидрогенизации смеси циклогексана с *н*-гексаном и энергией активации электропроводности катализатора.

Электропроводность определялась измерением электрического сопротивления порошка или таблеток катализатора в микрореакторе из нержавеющей стали, с внутренней фарфоровой трубкой и установкой для постоянного регулирования давления, оказываемого на порошкообразный катализатор, а также с приспособлением для введения тока газов. Способ работы, а также описание установки были представлены в других работах [8], [9].

Путем повторного исследования двух-трех навесок катализатора, полученные значения для электрического сопротивления были воспроизводимы. В некоторых случаях, после введения катализатора в аппарат, их восстанавливали в течение 4—6 часов при 450°С, затем навеску медленно охлаждали и определяли электросопротивление в зависимости от температуры. Определения проводили при прерывном токе водорода и в воздухе. Максимальная продолжительность обработки водородом — 10 секунд.

Значения кажущихся энергий активации электропроводности были рассчитаны при помощи формулы:

$$\ln\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{E}{2k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где σ_1 и σ_2 выражают значения удельной электропроводности для двух температур, T_1 и T_2, а k — постоянная Больцмана. Энергию активации электропроводности можно выразить в ккал или в эв (1 эв = 23,1 ккал/г моль).

Катализатор $Ni-Al_2O_3$, промотированный платиной. Мы исследовали изменения электропроводности в зависимости от температуры некоторых катализаторов $Ni-Al_2O_3$ с различным содержанием Ni, а также с платиновым промотором. Были рассчитаны также значения $E_{\text{провод}}$. Химическая активность этих катализаторов была описана в предыдущей работе [10], в которой нас интересовало исследование влияния содержания никеля в катализаторе, а также промотирующее действие небольших количеств платины (0,2%). Работу проводили при обычном давлении, в динамической системе при переменной температуре и при постоянной объемной скорости. Дальше

мы разберем некоторые из ранее опубликованных результатов, касающихся данного вопроса.

Рассматривая данные таблицы 1, можно констатировать следующее: а) дегидрогенизация циклопарафинов минимальна в случае применения катализаторов, содержащих большое количество восстановленного никеля; б) выход ароматических углеводородов возрастает, если к первоначальному катализатору добавлять 0,2% Pt, и становится еще больше при содержании Ni 5,4%, по сравнению с 36,6% Ni в первоначальном катализаторе.

Таблица 1

Активность катализаторов в связи с их составом

Катализатор	% Ni г	% Pt г	Pt/Ni г	Углеводород	Температ. °C	Ароматические углеводороды в катализате %
$Ni-Al_2O_3$	36,6	—	—	Циклогексан	460	2
$NiAl_2O_3-Pt$	36,3	0,2	0,0055	„	460	14
$Ni-10Al_2O_3-Pt$	5,44	0,2	0,0360	„	460	44
$Ni-Al_2O_3$	36,6	—	—	Метил-циклогексан	520	7
$Ni-Al_2O_3-Pt$	36,3	0,2	0,0055	„	520	35
$Ni-10Al_2O_3-Pt$	5,44	0,2	0,0360	„	520	90

Рассмотрим также случай ароматизации или дегидроциклизации *н*-гептана, применяя те же катализаторы (табл. 2).

Таблица 2

Ароматизация *н*-гептана

Катализатор	% Ni	% Pt	Pt/Ni	Темпер. °C	Ароматические углеводороды в катализате %
$Ni-Al_2O_3$	36,6	—	—	480	11
	36,6	—	—	520	17
	36,6	—	—	560	33
$Ni-5Al_2O_3$	10,36	—	—	480	7
	10,36	—	—	520	11
	10,36	—	—	560	27
$Ni-10Al_2O_3$	5,46	—	—	480	2
	5,46	—	—	520	7
	5,46	—	—	560	26
$Ni-Al_2O_3-Pt$	36,31	0,2	0,0055	480	14
	36,31	0,2	0,0055	520	28
	36,31	0,2	0,0055	560	47
$Ni-10Al_2O_3-Pt$	5,44	0,2	0,360	480	20
	5,44	0,2	0,360	520	40
	5,44	0,2	0,360	560	52

Из представленных на рис. 1 кривых, показывающих изменение процентного содержания ароматических углеводородов в катализате в зависимости от процентного содержания Ni в не содержащем платины катализаторе, а также кривых, представленных на рис. 2, (катализаторы, содержащие 0,2% платины), можно констатировать следующее:

— В случае катализаторов, не содержащих платины, ароматизация *н*-гептана возрастает параллельно росту процентного содер-

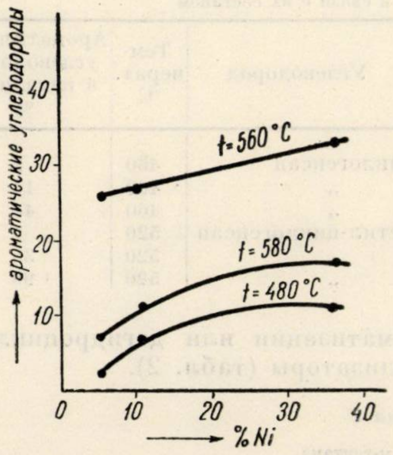


Рис. 1. — Ароматизация *н*-гептана на катализаторах, состоящих из смеси окиси алюминия и никеля.

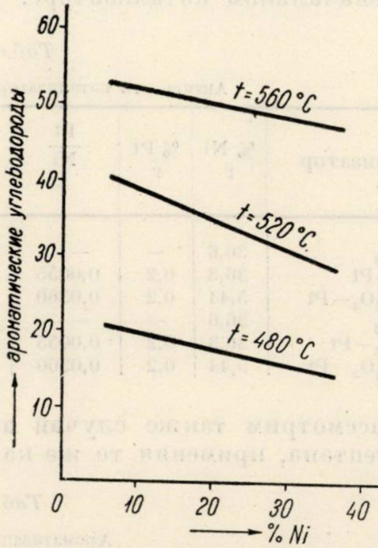


Рис. 2. — Ароматизация *н*-гептана на катализаторах, состоящих из смеси никеля, окиси алюминия и платины.

жания никеля, а именно, от 7 до 17% (520°С) ароматических углеводородов при 5,46—36,6% Ni; ароматизация возрастает также в зависимости от температуры.

— Для тех же катализаторов, содержащих платину (0,2%), ароматизация *н*-гептана уменьшается при повышении процентного содержания Ni. Наибольший выход ароматических углеводородов соответствует катализатору, содержащему 5,44% Ni и 0,2% Pt, т.е. наименьшее процентное содержание Ni. Наиболее характерные результаты получаются при рабочей температуре 520°С.

— Катализаторы $Ni - Al_2O_3$ были получены путем обработки активной окиси алюминия чистым азотнокислым никелем. Разложение азотнокислого никеля происходит при температуре около 400°С. Катализатор восстанавливался при 400°С в токе водорода.

Электропроводность (рис. 3, 4) и $E_{провод.}$ определялись в вышеуказанных условиях. Катализаторы восстанавливались водоро-

дом в течение 6 часов при 400°С, в том же микрореакторе, в котором проводилось определение электропроводности. Исследуемый температурный интервал лежал в пределах 455—500°С. В таблице 3 даны значения удельной электропроводности при 455 и 500°С; определенные в токе водорода значения $E_{\text{провод.}}$ (для возможно большего приближения к действительности), а также выходы ароматических углеводородов, полученных в результате ароматизации *н*-гептана, которые внесены в рубрику исследованной активности катализаторов.

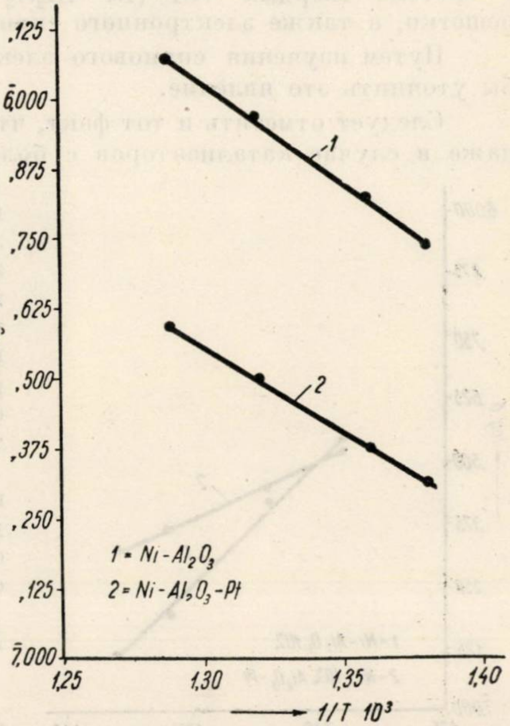


Рис. 3. — Изменение электропроводности в зависимости от температуры в прерывном токе водорода: 1 — катализатор $Ni-Al_2O_3$, 2 — катализатор $Ni-Al_2O_3-Pt$.

Как вытекает из таблицы 3, существует хорошая согласованность между значениями $E_{\text{провод.}}$ и активностью катализаторов. Наименьшие значения кажущейся энергии активации электропроводности соответствуют наиболее активным катализаторам №№ 3 и 4.

Благоприятное действие платины в составе катализатора $Ni—Al_2O_3$ с небольшим процентом никеля выявляется при изучении электрических свойств твердого тела.

В этих случаях довольно трудно объяснить механизм процесса проводимости. Речь не может идти о сингулярном влиянии, например, адсорбции водорода, так как аналогичные результаты получаются и при адсорбции

Таблица 3

Связь между $E_{\text{провод.}}$ и активность Ni-ых катализаторов

№№	Катализатор	% Ni г	% Pt г	σ ом⁻¹ см⁻¹ в токе водорода		$E_{\text{провод.}}$		Активность
				455°С	500°С	эв.	ккал/моль	
1	$Ni-IOAL_2O_3$	5,46	—	$1{,}34 . 10^{-7}$	$3{,}56 . 10^{-7}$	2,100	48,51	7
2	$Ni-Al_2O_3$	36,6	—	$5{,}5\ . 10^{-7}$	$1{,}2 . 10^{-6}$	1,676	38,71	17
3	$Ni-Al_2O_3-Pt$	36,6	0,2	$2{,}06 . 10^{-7}$	$4{,}0 . 10^{-7}$	1,425	32,91	28
4	$Ni-IOAl_2O_3-Pt$	5,44	0,2	$2{,}10 . 10^{-7}$	$3{,}4 . 10^{-7}$	1,035	23,90	40

кислорода, если работы проводить в непрерывном токе кислорода. Повидимому, здесь идет речь об общем процессе, при котором следует принимать во внимание электронное взаимодействие существующих в системе твердых тел ($Ni—Al_2O_3$ и Pt), возможные изменения решетки, а также электронного спина.

Путем изучения спинового электронного резонанса можно было бы уточнить это явление.

Следует отметить и тот факт, что значения электропроводности, даже в случае катализаторов с большим процентным содержанием восстановленного Ni (36,6%) малы (порядка 10^{-7}); это является указанием на то, что здесь не имеет место проводимость через металл. Указанные электрические свойства представляют общий результат, в котором принимают участие все составляющие многокомпонентного твердого тела (катализатора).

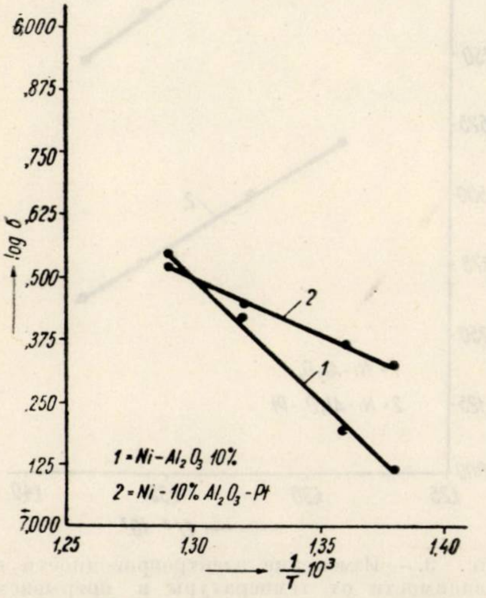


Рис. 4.—Изменение электропроводности в зависимости от температуры в прерывном токе водорода: 1—катализатор $Ni-10Al_2O_3$, 2 — катализатор $Ni-10Al_2O_3-Pt$.

Из результатов, полученных при электрическом исследовании данных катализаторов, следует, что они ведут себя как слабые полупроводники.

Связи между $E_{провод.}$ *и* $E_{реакции}$ *при катализаторе* $Pt-eta\ Al_2O_3$.

Особенный интерес при изучении электрического состояния твердых катализаторов представляет определение соотношения между кажущейся энергией активации электропроводности ($E_{провод}$) и кажущейся энергией активации реакции ($E_{реакция}$), вытекающее из кинетического исследования химического процесса. Мы изучали процесс дегидрогенизации циклогексана на катализаторе $Pt-eta\ Al_2O_3$.

Мы проследили за кинетикой реакции дегидрогенизации смеси циклогексана с *н*-гексаном; следовательно, в различных системах концентрация циклогексана изменялась.

При расчетах нас интересовала степень превращения циклогексана в ароматические углеводороды, тогда как влияние, оказываемое *н*-гексаном на реакцию дегидрогенизации циклогенеза не принималось во внимание; поэтому, полученные результаты имеют общий и сравнительный характер.

Реакции проводились при 460—480 и 500°C. Для оценки количества ароматических углеводородов, полученных из циклогексана (в пересчете на бензол), при различном составе смесей, принимался во внимание бензол, полученный в результате реакции, проведенной в одинаковых условиях, с чистым циклогексаном (спектроскопическим).

Мы выбрали эти системы ввиду того, что хотя они и являются наиболее приближенными к практическому случаю каталитического образования фракции C_6 из бензина, все же они не были изучены.

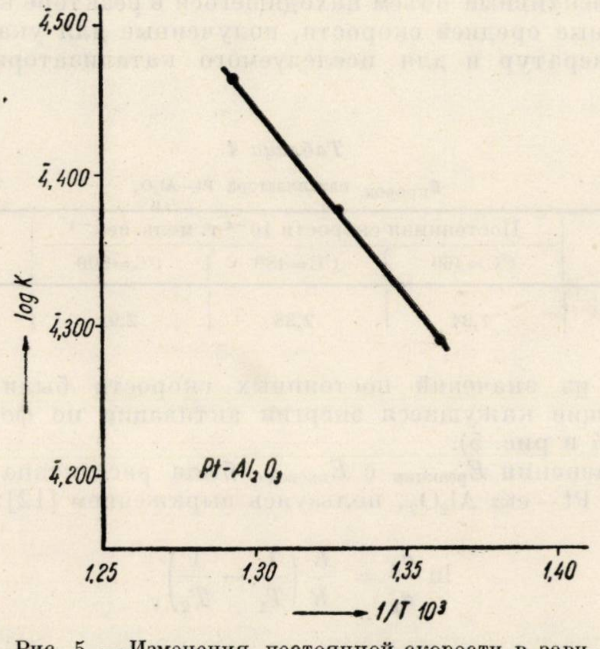


Рис. 5. — Изменения постоянной скорости в зависимости от температуры: 1 — катализатор $Pt-Al_2O_3$.

Для расчета постоянной скорости в случае катализатора $Pt-Al_2O_3$ мы использовали кинетическое уравнение, предложенное Р. М. Флуд и М. И. Коган [11]:

$$K = \frac{P}{RT\Theta}\left(\ln\frac{1}{1-\varphi} - N\varphi\right),$$

где P = давление;
Θ = продолжительность контакта;
T = температура в абсолютных градусах;
N = молярная фракция;
φ = степень превращения = моли бензола / моли циклогексана;
R = 0,082 л/атм °C.

Принималось, что вычисленный бензол получен путем дегидрогенизации циклогексана.

Продолжительность контакта была вычислена из формулы:

$$\Theta = \frac{3600}{\text{объемная скорость}}\text{; объемная скорость} = \frac{22.400\ m_t}{V_{k.m}} = \frac{22.400\ m_t}{V_{эф}}$$

где m_t = моли смеси сырья, введенные в течение одного часа;
V_k = объем таблеток катализатора, введенных в реактор;
m = определенный опытным путем коэффициент = 0,528;
$V_{эф}$ = эффективный объем находящегося в реакторе катализатора.

Постоянные средней скорости, полученные для указанных трех рабочих температур и для исследуемого катализатора, помещены в таблице 4.

Таблица 4

$E_{провод.}$ катализатора $Pt-Al_2O_3$

Катализатор	Постоянная скорости 10^{-4} г. моль. сек$^{-1}$			$E_{реакция}$ ккал/моль
	t°C=460	t°C=480	t°C=500	
Pt—eta Al_2O_3	1,94	2,38	2,91	11,31

Исходя из значений постоянных скорости были рассчитаны соответствующие кажущиеся энергии активации по формуле Аррениуса (табл. 4 и рис. 5).

Для сравнения $E_{реакции}$ с $E_{провод.}$ была рассчитана $E_{провод.}$ для катализатора Pt—eta Al_2O_3, пользуясь выражением [12]:

$$\ln\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Полученные результаты помещены в таблице 5.

Таблица 5

Циклогексан бензол

Катализатор	$E_{реакция}$ ккал/моль	$E_{провод.}$ ккал/моль
Pt-eta Al_2O_3	11,5	12,5

Значения, полученные для кажущихся энергий активации $E_{провод.}$ и $E_{реакции}$ вполне соответствуют, что является положительным результатом опыта, связывающим электронное состояние исследуемого катализатора (Pt — eta Al_2O_3) с его каталитической активностью в реакции ароматизации углеводородов.

Следует отметить как особенно интересный тот факт, что А. А. Баландин с сотрудниками, с целью теоретического обоснования мультиплетной теории, употребляя иное кинетическое уравнение, определяет энергию активации реакции дегидрирования циклогексана на катализаторе $Ni-Al_2O_3$ и находит значение $E_{\text{реакции}}$: 12,00 ккал/моль [13]. Факт взаимоотношения между $E_{\text{реакции}}$ и $E_{\text{провод}}$. является положительным аргументом в пользу гипотезы, согласно которой каталитические центры являются носителями свободной энергии поверхностного слоя катализатора. Однако, в этом случае наблюдается также и связь между кристаллической решеткой активного компонента и занятыми местами каталитических центров. Мы считаем, что свободные электроны (каталитические центры), которые примут участие в каталитическом процессе, являются полу-локализированными в узлах кристаллической решетки.

Из исследования электрических свойств металлических катализаторов на различных носителях, вытекает также другой интересный факт, а именно, что, в исследованных нами случаях, эти катализаторы ведут себя как слабые полупроводники.

Университет им. К. И. Пархона
Бухарест
Факультет химии
Лаборатория органического катализа

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Химическая Наука и промышленность, *2*, 138—160 (1957)
2. F. F. Volkenstein, J.F.H., **23**, 917 (1949)
3. G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1452 (1953)
4. G. M. Schwab, S. Block, J. Chim. phys., **51**, 664 (1954).
5. J. A. Measnicov, J.F.H., *1*, 395 (1960).
6. R. R. Champan, R. H. Griffith, J. D. Marsh, Proc. Roy. Soc. A., 224, 412, 419, 426 (1954).
7. I. V. Nicolescu, A. Popescu, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., *1*, 49 (1959).
8. I. V. Nicolescu, A. Popescu, M. Spinzi, A. Suceveanu, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **4**, *1*, 75 (1959).
9. M. Spinzi, A. Suceveanu, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R. P. R., *4*, 555 (1958).
10. I. V. Nicolescu. A. Popescu, Studii şi cercetări de Chimie, Acad. R.P.R., **2**, *1—2*, 135 (1955).
11. R. M. Flud, M. I. Kogan, J.F.H., **12**, 640 (1950).
12. R. H. Griffith, J. D. Marsh, *Contact Catalysis*, Ed. Oxford Univ. Press, стр. 49—50 (1957).
13. A. A. Balandin, *Advance in Catalysis*, Vol. X, 96 (1958).

Следует отметить как особенно интересный тот факт, что А. А. Баландин в своих работах, с целью теоретического обоснования мультиплетной теории, употребляя свое кинетическое уравнение, определяет энергии активации реакции дегидрирования циклогексана на катализаторе Ni—Al$_2$O$_3$ и находит значение $E_{[illegible]}$ 12,90 ккал/моль [13]. Факт взаимоотношения между $E_{[illegible]}$ и $E_{[illegible]}$ является подтвердительным аргументом в пользу гипотезы, согласно которой каталитические центры являются носителями свободной энергии поверхностного слоя катализатора. Однако, в этом случае наблюдается также и связь между кристаллической решеткой активного компонента и занятыми местами каталитических центров. Мы считаем, что свободные электроны (каталитические центры), которые примут участие в каталитическом процессе, являются полу-локализованными в узлах кристаллической решетки.

Из исследования электрических свойств металлических катализаторов на различных носителях, вытекает также другой интересный факт, а именно, что, в исследованных нами случаях, эти катализаторы ведут себя как слабые полупроводники.

Университет им. К. И. Пархона
Бухарест
Факультет химии
Лаборатория органической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Химическая Наука и промышленность, 2, 138—153 (1957).
2. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 23, 917 (1949).
3. G. Parravano, J. Am. Chem. Soc. 75, 1452 (1953).
4. G. M. Schwab, S. Block, J. Chim. phys. 51, 664 (1954).
5. И. А. Мясников, ЖФХ, [illegible], 389 (1956).
6. [illegible], Proc. Roy. Soc. A, 226, 412, 125 (1954).
7. I. V. Nicolescu, A. Pătrașcu, Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 7, 49 (1959).
8. I. V. Nicolescu, A. Pătrașcu, M. Spirea, A. Săcereanu, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., 4, 1, 75 (1959).
9. M. Spirea, A. Săcereanu, Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 7, 339 (1959).
10. I. V. Nicolescu, A. Pătrașcu, Studii și cercetări de Chimie, Acad. R.P.R., 2, 1—3, 135 (1959).
11. [illegible], ЖФХ, 12, 610 (1940).
12. R. H. Griffith, J. D. F. Marsh, Contact Catalysis, Ed. Oxford Univ. Press, стр. 49—50 (1957).
13. A. A. Balandin, Advances in Catalysis, Vol. X, 96 (1958).

RÉACTIONS SOLIDE-GAZ. CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE DE PLOMB PAR L'HYDROGÈNE

PAR

D. CISMARU et M. VASS

La cinétique de la réduction des oxydes de plomb par l'hydrogène présente une importance toute particulière, tant au point de vue théorique que pratique. Peu d'études ont envisagé ce processus. Nous devons rappeler les essais thermodynamiques concernant les processus de réduction [1], [2], [3], et plus spécialement ceux relatifs aux conditions de température et de pression dans le cas de la réduction du PbO_2 par l'hydrogène.

Au point de vue théorique, il est important de connaître le mécanisme réel de la réaction de réduction à la surface de contact métal-oxyde et le rôle exact des phénomènes de diffusion au cours de ce processus.

L'influence de certains facteurs externes, tels que la granulométrie de l'oxyde, la porosité et la vitesse de renouvellement du gaz réducteur, etc. n'a pas été étudiée spécialement, les essais ayant été faits dans des conditions particulières.

Ces facteurs (externes) ont été largement étudiés par de nombreux auteurs dans des recherches concernant la réduction d'autres oxydes métalliques, et leur influence se fera également sentir de la même manière sur la réduction du PbO par l'hydrogène.

Au point de vue pratique, la réduction du PbO par l'hydrogène se présente comme méthode générale d'obtention de certains métaux, plus particulièrement lorsqu'il s'agit d'obtenir des métaux purs.

Dans le cas présent, nous avons étudié la cinétique de la réduction du PbO par l'hydrogène, à des températures comprises entre 375° et 475°C. Nous nous sommes également astreints à étudier l'action de l'addition d'oxydes métalliques étrangers sur la vitesse de réduction. Comme accélérateur de la réaction, nous avons choisi le Cr_2O_3 car, conformément à l'observation de Wagner [4], le Pb s'oxyde de la même manière que le Ni ; on obtient donc un oxyde du type *p*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons utilisé du PbO en granules pour analyses, produit Merck p.a. Pour éviter des irrégularités dans le mécanisme du processus de réduction par suite de l'influence des facteurs externes — plus spécialement de la granulométrie et de la porosité des échantillons — nous nous sommes évertués à travailler avec des produits aussi homogènes que possible. Nous avons utilisé des granules d'un diamètre de 0,032 mm environ.

L'hydrogène utilisé était de l'hydrogène industriel purifié par le passage sur de l'hopcalite, du silicagel, de la chaux sodée, de l'amiante palladiée chauffée à 375°C, puis sur du $CaCl_2$, du SO_4H_2 concentré et du P_2O_5. La réduction a été contrôlée gravimétriquement à l'aide d'une balance à fil de quartz d'une sensibilité de $2 \cdot 10^{-5}$ g. Le dispositif utilisé était le même que celui décrit dans un travail antérieur [5], et employé à l'étude de la cinétique de l'oxydation des métaux à des températures élevées. L'échantillon était introduit dans une nacelle en quartz suspendue au fil de la balance par un fil de quartz. Il pesait environ 0,1 g.

Le four était chauffé à une température constante à $\pm$ 2°C près grâce à un ampérage constant. Un couple Pt — PtRh indiquait la température.

La quantité d'hydrogène traversant l'appareil était de 3,6 l/heure. Elle a été réglée par des essais de manière que la vitesse de réduction soit maximum.

RÉSULTATS

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes des figures 1—3, avec comme coordonnées la durée et le degré de réduction.

Les figures 1 et 2 représentent la réduction du PbO par l'hydrogène, entre 375 et 475°C, tandis que la figure 3 concerne la réduction par l'hydrogène d'un PbO contenant 0,09 mol% Cr_2O_3, entre 350° et 450°C.

En dépit des soins pris en vue d'une bonne homogénéité des échantillons, les résultats obtenus à la même température accusent des écarts atteignant parfois 12%.

L'examen des courbes des figures 1 et 2 permet de déduire les conclusions suivantes :

a) Réduction du PbO par l'hydrogène (fig. 1 et 2).

Du côté de l'origine de la courbe, on observe une période pendant laquelle la vitesse de réaction augmente lentement au début, puis plus rapidement (la partie de la courbe dont la concavité se trouve en haut). Cette période diminue avec l'augmentation de la température (à 470°C on ne l'observe plus du tout).

Il suit une période au cours de laquelle la vitesse de réduction baisse continuellement jusqu'à la fin du processus (courbe dont la concavité tourne vers le bas). Cette période est la plus longue, et les courbes revêtent

la forme d'un S déformé, sauf celle relative à la température de 475°C, qui est une parabole.

b) Réduction par l'hydrogène du mélange PbO + 0,09 mol % de Cr_2O_3 (fig. 3).

On constate que la vitesse de réduction atteint dès le début sa valeur maximum. D'autre part, les valeurs de la vitesse de réduction sont, à toutes

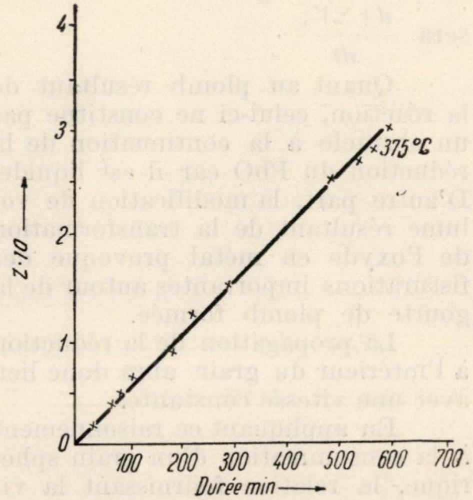


Fig. 1

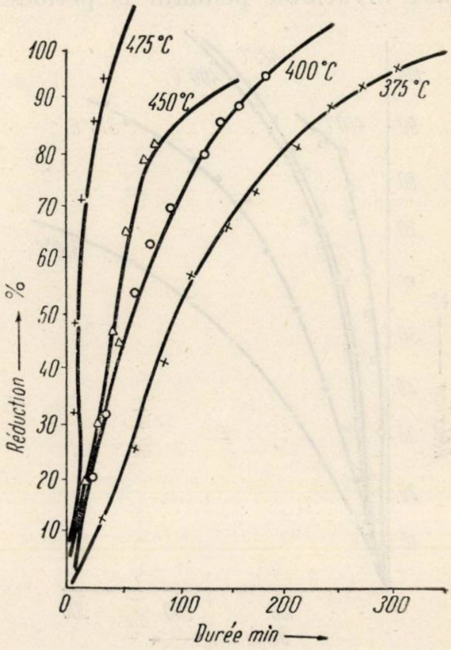


Fig. 2

les températures, environ 2 fois plus grandes dans ce cas que dans le cas précédent.

★

Le mécanisme de la réaction de réduction du PbO par l'hydrogène pourrait avoir lieu d'après le schéma suivant :

Si l'on admet que la forme des granules est très proche de la forme sphérique, des germes de réduction se formeront, au début de la réaction, à la surface de ces sphères. La période de formation de ces germes est assez courte aux températures appliquées par nous, et elle correspond à l'augmentation lente de la vitesse de réduction. Après la formation des germes, leurs volumes commencent à croître jusqu'au moment où ils se touchent.

À partir de ce moment, toute la surface du grain est entrée en réaction et celle-ci commence à se propager à l'intérieur du grain.

Si nous considérons, dans une première approximation, que l'élément de la surface, sur lequel se développe le germe, est plan, le volume

V du plomb réduit à la température t, lorsque la réduction a lieu à la vitesse v, sera

$$V = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi \, (vt)^3. \tag{1}$$

Pour l'ensemble des centres de réduction, dont le nombre n est supposé invariable pendant la période d'accélération de la réduction, le volume V sera

$$V = \frac{2}{3} n \pi (vt)^3, \tag{2}$$

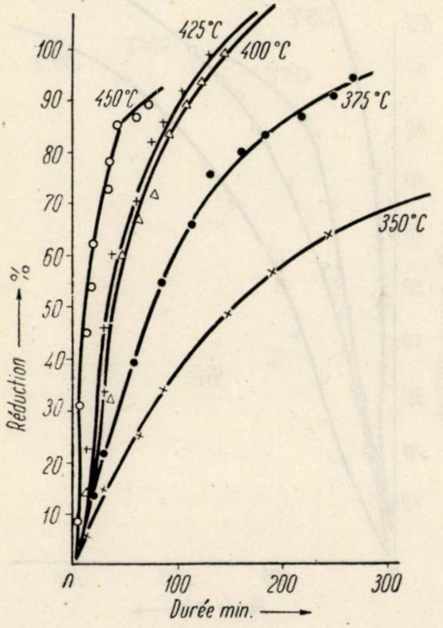


Fig. 3

et la vitesse globale de réaction sera $\frac{d(\Sigma V)}{dt}$.

Quant au plomb résultant de la réaction, celui-ci ne constitue pas un obstacle à la continuation de la réduction du PbO car il est liquide. D'autre part, la modification de volume résultant de la transformation de l'oxyde en métal provoque des fissurations importantes autour de la goutte de plomb formée.

La propagation de la réduction à l'intérieur du grain aura donc lieu avec une vitesse constante.

En appliquant ce raisonnement à la consommation d'un grain sphérique, la relation fournissant la vitesse de réaction sera

$$J = K_I t = 1 - (1\text{-}z)^{1/3} \tag{3}$$

d'où

$$K_I = \frac{1 - (1\text{-}z)^{1/3}}{t}, \tag{4}$$

relation déduite par des considérations géométriques. D'ailleurs nous avons nous aussi indiqué cette déduction dans un travail antérieur relatif aux réactions en milieux solides [6].

Fischbeck et Schnaidt [7] l'ont appliquée à la réduction du CdO, et Mampel [8] a déduit aussi des formules de ce genre pour d'autres cas.

Lorsque $z \ll 1$, on peut même appliquer l'équation

$$Kt = z \tag{5}$$

ou

$$K = \frac{z}{t} \cdot \tag{6}$$

Nous avons cherché à nous rendre compte si ces formules sont applicables à la réduction du PbO.

Dans les tableaux 1—10 et les figures 4—6, nous avons inscrit les résultats de l'application de ces équations à la réduction du PbO par l'hy-

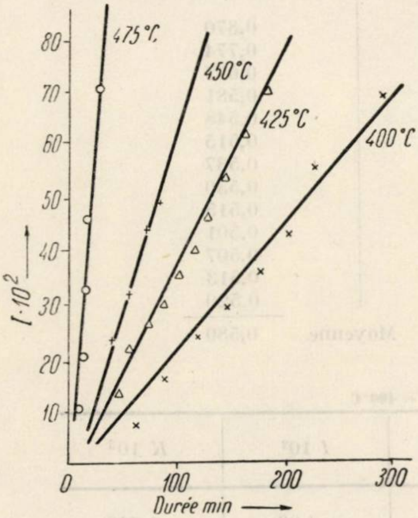
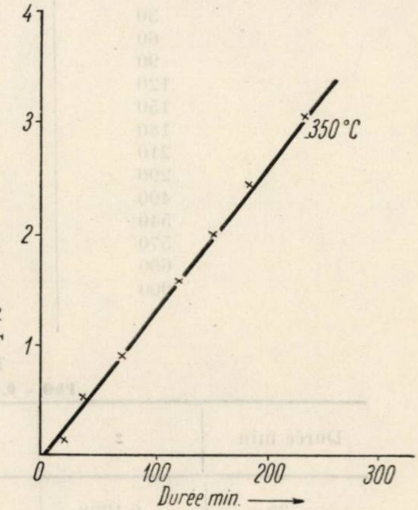


Fig. 4



F g. 5

drogène, avec ou sans adjonction de Cr_2O_3.

Ainsi qu'il résulte de ces tableaux, pour la réduction du PbO par l'hydrogène à 375°C, lorsque $z \ll 1$ c'est l'équation (6) qu'il faut appliquer pour la détermination des constantes de vitesse K.

Pour les autres températures ainsi que pour la réduction, par l'hydrogène, du PbO + 0,09 mol % de Cr_2O_3, on applique l'équation (4). Concordant avec les constatations de Parravano [9] au sujet de la vitesse de réduction du NiO avec adjonction de Cr_2O_3, la vitesse de réduction du PbO est beaucoup augmentée (d'environ 2 fois) par l'adjonction de 0,09 mol % de Cr_2O_3.

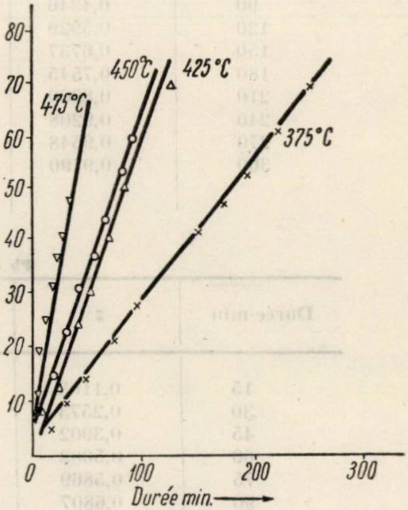


Fig. 6

Contrastant avec les résultats obtenus par Hauffe et Rahmel [10], lors de la réduction du NiO avec addition de Cr_2O_3, la vitesse de réduction du PbO en présence de 0,09 mol % de Cr_2O_3 reste constante jusqu'à la

PbO + H,

Tableau 1

PbO = 0,1094 g ; θ = 375°C

Durée min	Δz 10	$\frac{\Delta z}{\Delta t} 10^3$
30	0,26	0,870
60	0,46	0,774
90	0,57	0,637
120	0,70	0,581
150	0,82	0,548
180	0,93	0,515
210	1,26	0,537
290	1,53	0,530
490	2,53	0,515
540	2,71	0,501
570	2,90	0,507
600	3,08	0,513
900	4,70	0,520
	Moyenne	0,580

Tableau 2

PbO = 0,1050 g ; θ = 400°C

Durée min	z	$\frac{\Delta z}{\Delta t} 10^3$	$I\ 10^2$	$K\ 10^3$
30	0,1228	4,09	4,23	1,410
60	0,2730	4,55	8,83	1,470
90	0,4346	4,82	17,31	1,910
120	0,5929	4,94	25,80	2,157
150	0,6737	4,49	31,05	2,074
180	0,7545	4,19	37,38	2,077
210	0,8369	3,98	45,38	2,180
240	0,9208	3,82	57,05	2,377
270	0,9548	3,61	64,33	2,380
300	0,9790	3,23	72,40	2,410
			Moyenne	2,190

Tableau 3

Pb = 0,1091 g ; θ = 425°C

Durée min	z	$\frac{\Delta z}{\Delta t} 10^3$	$I\ 10^2$	$K\ 10^3$
15	0,1103	7,30	3,82	2,54
30	0,2573	8,52	9,40	3,13
45	0,3902	8,64	15,20	3,38
60	0,5009	8,33	23,42	3,90
75	0,5869	7,80	27,17	3,62
90	0,6807	7,56	31,64	3,51
105	0,7483	7,10	36,86	3,65
120	0,7923	6,60	40,85	3,40
135	0,8621	6,39	48,35	3,58
150	0,9140	6,09	55,86	3,70
170	0,9495	5,58	63,00	3,70
			Moyenne	3,56

Tableau 4

PbO = 0,1050 g : θ = 450°C

Durée min	z	$\frac{\Delta z}{\Delta t} 10^3$	$I\ 10^2$	$K\ 10^3$
10	0,1422	9,40	4,98	3,32
70	0,2304	6,85	8,36	2,78
45	0,5129	11,39	23,80	5,30
60	0,6965	11,60	32,80	5,46
75	0,8288	11,05	44,47	5,93
90	0,8628	9,59	49,71	5,25
			Moyenne	5,55

Tableau 5

PbO = 0,1090 g : θ = 475°C

Durée min	z	$\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$I\ 10^2$	$K\ 10^3$
5	0,349	6,99	13,28	26,57
9	0,5358	5,35	22,57	25,00
14	0,7348	4,90	35,75	26,90
20	0,8964	4,23	48,44	26,60
35	0,9781	3,37	72,02	24,00
			Moyenne	26,20

PbO + 0,09 moles % Cr_2O_2 + H_2

Tableau 6

PbO = 0,09249 g : θ = 350°C

Durée min	z	$\frac{\Delta z}{\Delta t} 10^3$	$I\ 10^2$	$K\ 10^3$
15	0,0770	5,14	0,29	1,60
30	0,1545	5,15	0,55	1,87
60	0,2643	4,40	0,97	1,62
90	0,2431	3,81	1,31	1,45
120	0,4283	3,57	1,69	1,40
150	0,4890	3,26	2,00	1,33
180	0,5924	3,29	2,52	1,93
240	0,6429	2,67	2,90	1,20
270	0,6749	2,49	3,12	1,15
510	0,7410	1,45	3,63	0,71
			Moyenne	1,38

Tableau 7

PbO = 0,09337 g ; θ = 375°C

Durée min	z	$\frac{\Delta z}{\Delta t} 10^3$	$I\ 10^2$	$K\ 10^3$
15	0,1161	7,70	4,03	2,70
30	0,2278	7,24	8,23	2,74
45	0,3360	7,47	12,76	2,83
60	0,4124	6,87	16,24	2,70
90	0,5668	6,29	24,33	2,70
120	0,6776	5,64	31,42	2,62
180	0,8248	4,58	44,04	2,45
210	0,8720	4,15	49,61	2,36
240	0,9102	3,80	55,22	2,26
270	0,9465	3,80	62,32	2,31
300	0,9792	3,51	72,50	2,42
			Moyenne	2,54

Tableau 8

PbO = 0,09650 g ; θ = 400°C

Durée min	z	$\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$I\ 10^2$	$K\ 10^3$
15	0,1441	9,60	5,06	3,37
30	0,3129	10,43	11,76	3,92
45	0,6134	13,60	27,15	6,00
60	0,6305	11,34	28,41	4,73
75	0,7242	10,00	34,01	4,65
90	0,8384	9,31	45,53	5,06
105	0,9000	8,57	53,59	5,10
120	0,9457	7,88	62,13	5,17
135	0,9790	7,20	72,41	5,36
			Moyenne	4,99

Tableau 9

Pb = 0,09601 g ; θ = 425°C

Durée min	z	$\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$I\ 10^2$	$K\ 10^3$
15	0,2495	15,75	9,13	6,09
30	0,4540	15,13	18,27	6,09
45	0,6095	13,54	26,91	5,98
60	0,7172	11,95	34,36	5,73
75	0,8309	11,08	40,70	5,43
90	0,8586	9,54	47,90	5,32
105	0,9205	8,76	56,00	5,33
135	0,9990	7,40	90,00	6,67
160			Moyenne	5,83

Tableau 10

PbO = 0,08080 g ; θ = 450°C

Durée min	z	$\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$I\ 10^2$	$K\ 10^3$
5	0,1746	34,90	6,20	1,24
10	0,3305	33,05	12,52	1,25
15	0,4583	30,55	19,50	1,30
20	0,5571	27,85	23,78	1,19
25	0,6238	24,95	28,76	1,15
30	0,7415	24,72	36,30	1,21
35	0,7931	22,66	40,85	1,17
40	0,8320	20,80	44,82	1,12
45	0,8531	18,96	47,23	1,05
60	0,8878	14,79	51,77	0,86
			Moyenne	1,15

fin du processus. Elle ne diminue donc pas lorsque le mélange devient plus riche en Cr_2O_3.

Le mécanisme de l'activation de la réduction peut s'expliquer ainsi : à la surface du Cr_2O_3 (semi-conducteur intrinsèque) avec le mécanisme de désordre :

a) $Cr_2O_3 = \text{zéro} \rightleftarrows Cr\ \square''' + Cr\ \bigcirc'' + \oplus$,

on aura la chémosorption du H_2 :

(*b*) $1/2\ H_{2\ (g)} \rightleftarrows H^{+\sigma}$ chimiosorbé $+ \ominus^{\sigma}$. (7)

Cette réaction est réversible jusqu'à un certain degré si l'oxygène ne réagit pas. Mais, étant donné que le Cr_2O_3 n'est pas réduit par l'hydrogène, il est possible qu'au contact du Cr_2O_3 avec le PbO, il y ait passage de l'électron dans le réseau du PbO, selon la réaction :

(*c*) $2\,H^+ + 2\ominus + Pb\square'' + PbO \rightleftarrows H_2O + 2\ominus$. (8)

Par conséquent, le Cr_2O_3 joue le rôle de catalyseur en complétant la réaction

(*d*) $H_2 + Pb\,\square\,'' + PbO \rightleftarrows H_2O + 2\ominus$.

Les réactions (*c*) et (*d*) ont été établies en admettant, selon Wagner, l'identité entre les modèles du PbO et du NiO.

★

Les constantes de vitesse obtenues ont été utilisées pour la détermination de l'énergie d'activation de la réaction de réduction en appliquant l'équation d'Arrhenius

$$K = A_e{}^{-\frac{E}{RT}}.$$

Le tableau 11 contient les données nécessaires pour calculer l'énergie d'activation E et le coefficient préexponentiel A.

Tableau 11

Système	Temp. °C	$\frac{1}{T}10^3$	2,333 log K	2,303 log K	E cal/mol	A
$PbO + H_2$	400	1,486	−6,1250			
	425	1,432	−5,6368		29 475	15,875
	450	1,383	−5,1946			
	475	1,351	−4,6570			
PbO + 0,09 mol %	350	1,603		−6,5869		
$Cr_2O_3 + H_2$	375	1,543		−5,9767		
	400	1,486		−5,3113	21 299	10,917
	425	1,432		−5,1449		
	450	1,380		−4,4749		

Ces résultats sont également représentés dans la figure 7 (en abscisses $\log K - \frac{1}{T}$) .

L'énergie d'activation de la réduction du PbO par l'hydrogène a été trouvée égale à 29 475 cal/mol. L'addition de Cr_2O_3 en proportion de 0,09 mol% a provoqué une baisse, d'environ 8 000 cal/mol., de l'énergie d'activation. Dans ce cas, l'énergie d'activation de la réaction a été trouvée égale à 21 299 cal/mol.

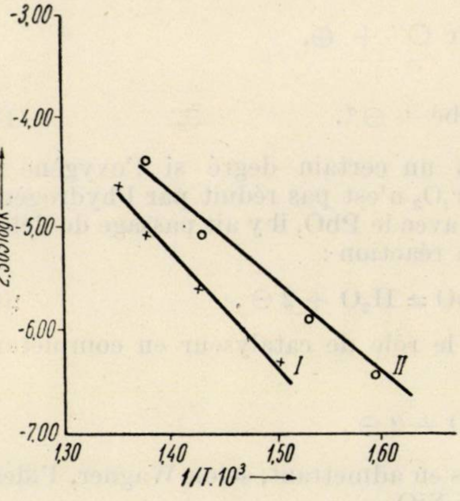


Fig. 7

CONCLUSIONS

1) La cinétique de la réduction, par l'hydrogène, du PbO en granules, à des températures comprises entre 350 et 475°C, est représentée par l'équation

$$Kt = 1 - (1\text{-}z)^{1/3},$$

où z est la fraction de PbO réduit, K la constante de vitesse et t la durée. Lorsque z est très faible ($z \ll 1$), on doit appliquer l'équation

$$Kt = z.$$

2) On constate que, au commencement de la réduction, il existe une très courte période pendant laquelle la vitesse de réduction augmente très lentement au début, puis plus rapidement. Cette période correspond à la

période de germination et d'extension de la réaction à la surface des grains. Elle diminue avec l'augmentation de la température de réduction.

Cette période est suivie d'une phase au cours de laquelle la vitesse de réduction baisse continuellement, davantage au début et plus rapidement vers la fin.

3) L'addition de Cr_2O_3, à raison d'environ 0,1 mol %, augmente la vitesse de réaction. On a constaté une augmentation, d'environ 2 fois, de cette vitesse.

L'action du Cr_2O_3 est catalytique et peut être rendue par l'équation

a) $1/2 \ H_{2\,(g)} \rightleftarrows H^+$ chimiosorbé (sur Cr_2O_3) $+ \ominus$

b) $2H^+ + 2\ominus + Pb\,\square'' + PbO \rightleftarrows H_2O + 2\ominus$.

4) L'énergie d'activation de la réduction du PbO par H_2 a été trouvée égale à 29 475 cal/mol.

Dans le cas de l'addition d'environ 0,1 mol % de Cr_2O_3, l'énergie d'activation de la réaction a baissé, sa valeur n'étant plus que de 21 299 cal/mol.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. M. Dunoyer, C. R. Acad. Sci. Paris, **214**, 556 (1942).
2. N. Kolovarov, Annuaire Univ. Sofia, Fac. Phys.-Math., **41**, 87 (1944); C. R. Acad. Bulgarie, Sc. Nat., *2*, 45 (1949).
3. M. Puerra, Ann. Chim. (Roma), **41**, 51 (1951).
4. C. Wagner, *Oxidation of Metals and Allois.* Kubaschewski and Hopkins, Londres, p. 182 (1953).
5. I. G. Murgulescu, D. Cismaru, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **3**, *2*, 177–189 (1958).
6. D. Cismaru, Studii și cercetări de fizică, Acad. R.P.R., **4**, *3*, 435 (1955).
7. K. Fischbeck, N. K. Schnaidt, Z. für Electrochem., **38**, 649 (1932).
8. K. L. Mampel, Z. Phys. Chem., **187**, 43, 225 (1940).
9. G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1194 (1952).
10. K. Hauffe, A. Rahmel, Z. Physik Chem. N. F., **1**, 104 (1954).

РАСПАД ТРИБУТИРИНА И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИПАЗЫ ПОДЖЕЛУДОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЧНОЙ СЛИЗИ

ВИКТОРИЯ АЛЕКСАНДРЕСКУ

Известно, что слюна, желудочный сок, желчь, сок поджелудочной железы и кишечника содержат слизь. В учебниках по физиологии [1], [2], указывается на роль слизи слюны при облегчении глотания, показана защитная роль желудочной слизи на стенках желудка, но ничего не сказано относительно влияния слизи различного происхождения на реакции гидролиза пищи, имеющие место вдоль пищеварительного тракта. В литературе известно несколько работ, посвященных действию желудочной слизи на пепсин [3], [4], [5], [6]. В отношении вызванного эффекта, мнения авторов противоречивы. Существуют также указания на то, что слизь оказывает незначительное тормозящее действие на амилазу слюны [7].

По предложению Е. Маковского, действительного члена Академии РНР, и акад. К. М. Быкова были приняты исследования относительно роли, которую слизь различного происхождения играет в важнейших энзиматических реакциях, протекающих в пищеварительном тракте, так как эта проблема представляет интерес для физиологии пищеварения.

В настоящей работе было исследовано действие желчной слизи на распад трибутирина и подсолнечного масла, под действием липазы поджелудочной железы.

В качестве энзимы был использован экстракт порошка поджелудочной железы, полученный по методу Виллштеттера — Вальдшмидта — Лейца [8] или препарата „Lipase hochgereinigt, Dr. Theodor Schuchardt, München". При использовании трибутирина в качестве субстрата, экстракт приготовляли следующим образом: 0,5 г порошка поджелудочной железы перемешивали со 100 мл дистиллированной воды и, после экстрагирования в течение 30 минут, центрифугиро-

вали. В случае применения в качестве субстрата подсолнечного масла, использовался экстракт липазы, полученный смешиванием 1 г порошка поджелудочной железы с 12 г глицерина 87%; после 16 часов экстрагирования смесь разбавляли до 35 мл дистиллированной водой и фильтровали через бумажный фильтр.

Желчная слизь получалась по указаниям, данным Масакатцу Гото и Садао Кимура [9]. Предложенный этими авторами метод имеет то преимущество, что получается слизь достаточно чистая чтобы исключить влияние других компонентов желчи на изучаемую реакцию, а также минимально видоизмененная; это позволяет работать в условиях как можно больше приближающихся к нормальным. Из полученной таким образом слизи были приготовлены растворы различных концентраций, к которым, для полного растворения желчи, было добавлено очень малое количество аммиака.

В случае использования трибутирина в качестве субстрата, для выявления гидролиза применялся сталагмометрический метод [10]. Каждая проба состояла из 15 мл субстрата (насыщенной трибутирином воды), 2 мл нормального буферного раствора аммиака-хлористого аммония (pH = 8,8) 1 мл дистиллированной воды или раствора слизи и 0,1 мл раствора липазы. Пользовались количествами равными 0,03—1 мл раствора слизи 2%-ной и, соответственно, 4%-ной концентрации. В указанной смеси определялось число капель через регулярные промежутки времени, равные 1, 5, 10, 15, а иногда 20 и 30 мин. При определении начальной точки использовалась та же смесь; к ней добавляли раствор энзима, который, с целью дезактивации кипятили, а затем охлаждали. Определения проводились при комнатной температуре.

Все результаты, представленные в таблицах 1 и 2 являются разностью между числом капель, определенным для смеси с дезактивированным энзимом на контрольной пробе и числом капель, полученным для смеси с активным энзимом: исследования проводили через указанные промежутки времени. Параллельно указанным опытам проводились контрольные пробы без слизи, как в начале, так и в конце каждой серии опытов, для проверки устойчивости раствора энзима и раствора трибутирина.

Таблица 1

Действие, оказываемое липазой на трибутирин, выраженное числом капель, соответствующим уменьшению поверхностного натяжения смеси (буферная смесь NH_3—NH_4Cl)

Время в мин.	Контрольная проба	С 4%-ным раствором слизи				Контрольная проба
		1 мл	0,5 мл	0,25 мл	0,07 мл	
1	7	4	3	5	4	5
5	17	10	10	9	12	16
10	25	15	15	16	18	23
15	29	19	19	20	23	28

Из полученных результатов вытекает, что желчная слизь оказывает тормозящее действие на гидролиз трибутирина, протекающий в результате действия липазы водного экстракта поджелудочной железы.

Таблица 2

Действие, оказываемое липазой на трибутирин, выраженное числом капель, соответствующим уменьшению поверхностного натяжения смеси (буферная смесь $NH_3 - NH_4Cl$)

Время в мин.	Контрольная проба	С 2%-ным раствором слизи			Контрольная проба
		1 мл	0,25 мл	0,03 мл	
1	3	2	2	2	3
5	9	5	6	8	9
10	16	8	10	12	14
15	20	11	13	16	18
20	24	13	15	19	23
30	28	17	19	23	29

Тот факт, что в представленных в табл. 1 опытах, гидролиз происходит быстрее даже для контрольной пробы, чем в опытах, представленных в табл. 2, объясняется тем, что в первом случае был использован более активный энзиматический экстракт. По окончании гидролиза трибутирина как в контрольных опытах, так и в пробах со слизью, констатируется снижение pH до 8,6.

Для того, чтобы проверить не играет ли буферный раствор (аммиак-хлористый аммоний) какой-нибудь роли в смысле торможения гидролиза трибутирина под действием липазы поджелудочной железы в присутствии желчной слизи, были проведены опыты, в которых в качестве буферного раствора использовали раствор фосфатов, с pH = = 8,1 (один объем раствора первичного фосфата M/15 + 21,3 объема раствора вторичного фосфата M/15). В этом случае, для обеспечения необходимого значения, pH, буферный раствор насыщали трибутирином; таким образом, получался раствор субстрата в буфере. Реакционная смесь состояла из 15 мл, насыщенного трибутирином буферного фосфатного раствора, 1 мл воды, 2%-ного раствора слизи или воды + раствора слизи и 0,1 мл раствора липазы. Определения проводились при комнатной температуре; результаты представлены в табл. 3.

Из приведенных данных вытекает, что замена буферного раствора не оказала никакого влияния на тормозящее действие гидролиза трибутирина.

В случае подсолнечного масла действие липазы поджелудочной железы проверялось титрованием по принципу метода, предложенного Р. Виллштеттером с сотрудниками [11]. Контрольная проба состояла из 0,5 мл буферного раствора (нормальные растворы аммиака и хлористого аммония), 3 мл дистиллированной воды, 0,5 мл подсолнечного масла и 2 мл глицеринового экстракта липазы. Параллельно

с этим, проводились опыты на пробах со слизью, в которых дистиллированную воду частично или полностью заменяли 0,03—3 мл 2%-ным раствором или взвесью слизи.

Таблица 3

Действие, оказываемое липазой на трибутирин, выраженное числом капель, соответствующим уменьшению поверхностного натяжения смеси (Буферный фосфатный раствор)

Время в мин.	Контрольная проба	С 2%-ным раствором слизи		Контрольная проба
		1мл	0,03 мл	
1	3	1	2	2
5	10	5	7	9
10	16	8	12	15
15	22	11	16	20
20	26	13	20	24
30	31	17	25	29

Одновременно приготовляли контрольные пробы без масла, так как было констатировано, что в условиях определений сделанных автором кислотность энзиматического экстракта изменяется во времени, тогда как кислотность масла сохраняется постоянной. Опыты проводили при комнатной температуре. Пробы перемешивали при помощи механической мешалки. Энзиматическую реакцию прекращали добавлением 20 мл этилового спирта 96%, а титрование проводили в присутствии фенолфталеина при нагреве, используя Н/10 раствор КОН в спирте.

В таблице 4 представлены результаты, полученные после одночасового гидролиза. Они являются разностями между числом мл в спирте, использованного при титровании различных смесей со слизью или соответствующих контрольных проб, и числом мл, использованных при титровании контрольной пробы (без масла).

Из представленных данных следует, что желчная слизь ведет себя как стимулятор реакции гидролиза масла под действием липазы поджелудочного сока. В условиях опытов, проведенных автором, ее активирующее действие выявляется, начиная с 0,2%-ной концентрации слизи в реакционной смеси.

Для получения сравнительных данных относительно активирующей способности желчной слизи, были проведены ряд определений, в которых применялись также и другие известные активаторы липазы, как например: альбумин (сывороточный воловий альбумин) с кон-

Таблица 4

Действие липазы на подсолнечное масло после одночасового гидролиза, выраженное в мл спиртового раствора КОН н/10

Контрольная проба	С 2%-ным раствором слизи				
	3 мл	1 мл	0,5 мл	0,25 мл	0,03 мл
0,95	1,50	1,33	1,05	0,95	0,95

центрацией раствора примерно 1% и 2%-ный раствор хлористого кальция. В реакционной смеси воду частично заменяли соответствующими растворами. Были испробованы также и смеси хлористого кальция с альбумином или со слизью, а также и смесь всех трех указанных компонентов.

Результаты опытов представлены в таблице 5.

Таблица 5

Действие липазы на подсолнечное масло после одночасового гидролиза, выраженное в мл спиртового раствора КОН н/10

Контрольная проба	По 1 мл растворов						
	Слизи	Альбумина	Хлористого кальция	Слизь + хлористый кальций	Альбумин + хлористый кальций	Слизь + альбумин	Слизь + хлористый кальций + альбумин
0,60	1,00	1,05	3,30	3,55	4,00	1,25	4,10

Как видно из приведенных таблиц, активирование липазы под действием желчной слизи сходно с активированием, имеющим место под действием сывороточного воловьего альбумина, в то время как активирование, вызванное хлористым кальцием, гораздо сильнее.

Как известно, альбумин тормозит реакцию гидролиза трибутирина [12] и активирует гидролиз подсолнечного масла липазой поджелудочной железы. Поэтому можно выдвинуть гипотезу, согласно которой протекающее под действием слизи торможение гидролиза трибутирина и, соответственно, активирование его в случае подсолнечного масла определяются белковым компонентом.

С целью проверки этой гипотезы был проведен ряд опытов, в которых сравнивали действие альбумина и слизи на гидролиз трибутирина под действием липазы поджелудочной железы: в реакционной смеси частично заменяли воду соответствующими растворами. Опыты показали, что, в случае гидролиза трибутирина, тормозящее действие альбумина практически равно интенсивности действия слизи. И в этом случае замечается аналогия между действием раствора желчной слизи и действием раствора альбумина.

Из рассмотрения представленных данных вытекает, что действие желчной слизи на гидролиз липидов, протекающий in vitro в присутствии липазы поджелудочной железы, зависит от использованного липидного субстрата. Было установлено тормозящее действие, оказываемое желчной слизью на активность липазы в случае трибутиринового субстрата, и обратно — стимулирующее действие в случае субстрата — подсолнечного масла. Действие желчной слизи похоже в обоих случаях на действие альбумина (сывороточного воловьего альбумина), и не исключена возможность, что оно вызвано белковым компонентом слизи.

Институт Биохимии Акад. РНР

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Andreev, K. M. Bîkov, V. E. Delov, G. P. Konradi, N. A. Podkopaev, G. E. Vladimirov, *Manual de fiziologie*, Ed. de Stat pentru literatură medicală, 1950, 208–272.
2. C. H. Best, N. B. Taylor, *Bazele fiziologice ale practicei medicale*, Ed. medicală, Bucureşti, 1958, стр. 463–525.
3. H. C. Bradley, M. Hodges, *The effect of mucin and mucinoids on peptic digestion*, J. Lab. Chim. Med., **20**, 165 (1934); из C. A., 1869[2] (1935).
4. E. A. Zaus, L. S. Fosdick, *The antipeptic influence of gastric mucin*, Am. J. Digestive Diseases Nutrition, **1**, 177 (1943); из C. A., 7347 [2] (1935).
5. D. Schock, S. J. Fogelson, *Peptic inhibition*. Proc. Soc. Exp. Biol., Med., **50**, 304 (1942); из C. A., 5225 [2] (1942).
6. N. G. Heatley, *Does mucin inhibit the action of pepsin?* Quest. J. Exp. Physiol., **41**, 25 (1956); из C. A., 5798 (1956).
7. F. Kapatschek, S. Videla, *Some properties of the salivary enzymes*, Rev. Sud-Americana endocrinol., imunol., quimioterap., **21**, 510 (1938); из C. A., 9112[2] (1938).
8. E. Waldschmidt-Leitz, R. Willstätter, *Über Pankreas-Lipase*, Ztschr. f. Phys. Chemie, **125**, 132 (1922).
9. M. Goto, S. Kimura, *The inhibitory effect against influenza hemagglutination of a mucoprotein like substance from ox bile*, Virus (Japan), **2**, 6 (1952); из C. A., 15020 i (1955).
10. I. Manta, Al. Ciplea, *Metodele laboratorului clinic*, „Cartea Romînească", Cluj, 1947, стр. 143.
11. R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, F. Memmen, *Bestimmung der lipatischen Wirkung im System von Aktivatoren bei wechselndem pH*, Z. Physiol. Chem., **125**, 93 (1923).
12. R. Willstätter, F. Memmen, *Zur stalagmometrischen Bestimmung der lipatischen Tributyrinhydrolyse*, Hoppe Seyler's Ztschr., **129**, 1 (1923).

DIE BLOCKIERUNG DER BRÄUNUNGSREAKTION ZUM STUDIUM DER EIWEISSSTOFFE AUS DEM BLATTZELLSAFT

VON

VICTOR GHEȚIE und LUCIA BUZILĂ

Das Studium der zytoplasmatischen Eiweißstoffe aus Pflanzenblättern wird gegenwärtig sowohl an Extrakten als auch an Zellsaft ausgeführt.

Der durch Auspressen von Pflanzenmaterial erhaltene Zellsaft enthält gewöhnlich eine geringere Menge von Chlorophyllfarbstoffen als die Extrakte. Wie auch diese ist der Zellsaft aber ebenfalls stark mit gefärbten, von der Bräunungsreaktion herrührenden Oxydationsprodukten verunreinigt [1], [2].

Die Bräunung des Zellsaftes umfaßt einen Komplex von Reaktionen enzymatischer und nichtenzymatischer Natur. Die an dieser Reaktion beteiligten Enzyme gehören dem Typus der Mono- und Polyphenoloxydase an und katalysieren die Oxydation der Phenole zu den entsprechenden stark gefärbten Chinonen. Einige von diesen Substanzen mit chinonartiger Struktur können nun mit den Eiweißstoffen reagieren und lösliche oder unlösliche Verbindungen bilden [3]. Es kann ebenso auch die Oxydation des Tyrosins aus dem Eiweißmolekül katalysiert werden, indem sich unlösliche zytoplasmatische Melanoproteine bilden.

Die nichtenzymatische Bräunungsreaktion [4] ist der Bildung von gefärbten Stoffen zuzuschreiben, die durch Einwirkung von Eiweißstoffen auf die in der Zelle vorhandenen reduzierenden Kohlenhydrate entstehen.

Die Eiweißstoffe sind durch die enzymatische und nichtenzymatische Bräunungsreaktion Umwandlungen unterworfen, die einen irreversiblen Charakter haben können. Aus diesem Grund, wie auch wegen der dunkelbraunen Farbe des Zellsaftes, konnte die Rolle der Eiweißstoffe in den Schutzreaktionen der Pflanzen nicht systematisch untersucht werden [5]. Andererseits erlaubt die dunkelbraune Farbe des Zellsaftes auch keine rasche optische Dosierungsmethode der Eiweißstoffe, welche die mühseligen und langwierigen Bestimmungen der Kjeldahl-Methode ersetzen könnte.

Zahlreiche Autoren haben durch Hinzufügung von einigen reduzierenden Stoffen zu dem Extrakt oder Zellsaft versucht die Bräunungsreaktion *in vitro* zu blockieren [1], [4]. Die Verfahren sind nur dann wirksam, wenn ziemlich große Konzentrationen vom reduzierenden Stoff verwendet werden, was sich aber auf den Zustand der Eiweißstoffe ungünstig auswirken kann [6].

Wir nahmen uns vor die Bräunungsreaktion *in vivo* durch Vakuuminfiltration geringer Mengen von Inhibitoren zu blockieren. Diese können, indem sie aus den interzellulären Räumen in das Zytoplasma der Zellen eindringen, sowohl auf die in den Mitochondrien lokalisierten Oxydasen als auch auf das normale Redox-Potential der inneren Zelloberfläche einwirken und es vermindern, was die Oxydierung des Phenolsubstrates hemmt. Durch Hemmung *in vivo* der Bräunungsreaktion versuchten wir Zellsäfte zu erhalten, deren Eiweißstoffe sich in einem Zustand befanden, der dem naszierenden nahe lag.

Als Hemmstoff wählten wir das in der Fachliteratur für die *in vivo*-Hemmung der enzymatischen und nichtenzymatischen Bräunungsreaktionen empfohlene Natriumbisulfit [2], [4]. Da das Natriumbisulfit für die Pflanzen aber giftig ist, fügten wir Natriumsulfit hinzu, welches die Giftigkeit der Lösung aufhebt [7]. Die Anwendung einer Lösung von Natriumsulfit-Natriumbisulfit als Inhibitor ist, da man durch Änderung des Verhältnisses zwischen diesen beiden Komponenten den pH-Wert der Lösung auf den pH-Wert der Zelle einstellen kann, recht günstig. Dieses ist wichtig, weil sonst im Falle eines geringeren pH-Wertes der Lösung im Vergleich zu dem der Zelle eine Unlöslichkeit der Eiweißstoffe aus dem Zytoplasma hervorgerufen werden kann und umgekehrt, wenn der pH-Wert der Lösung größer als der pH-Wert der Zelle ist, wird keine vollkommene Hemmung der Bräunungsreaktion erzielt.

Die Wirksamkeit der Hemmung der Bräunungsreaktion wurde durch Bestimmung der Polyphenoloxydaseaktivität in den Zellsäften kontrolliert. Diese Säfte können nur dann als Material zur Forschung von Blatteiweißstoffen benützt werden, wenn sie alle Eiweißfraktionen des Zytoplasmas enthalten und wenn sie eine genügend große Menge an Eiweißstoffen im Vergleich zu den Gesamteiweißstoffen des Blattmaterials, von welchem sie herstammen, besitzen. Aus diesem Grunde verfolgten unsere Untersuchungen vergleichsweise, quantitativ und qualitativ die Eiweißstoffe aus dem Saft und aus dem Zytoplasma der Blattzellen.

Zur Bestimmung der Eiweißstoffe aus praktisch farblosen Zellsäften benützten wir eine rasch ausführbare Trübungsmessung.

MATERIAL UND ARBEITSMETHODEN

Es wurden Blätter von Pflanzen verwendet, deren Bräunungsreaktion eine verschieden große Intensität aufweist. So wurden der Prachtsalbei (*Salvia splendens*), die Pfefferminze (*Mentha piperita*) und die Luzerne (*Medicago sativa*) als typisch oxydasische Pflanzen mit ungewöhnlich starker Bräunungreaktion und der Tabak (*Nicotiana tabacum*) und die Tomaten (*Solanum lycopersicum*) als Pflanzen mit gemäßigter Bräunungsreaktion ausgewählt.

Herstellung der Natriumsulfit-Natriumbisulfit-Lösung. Zur Vakuuminfiltration wurden frisch hergestellte Lösungen von Natriumsulfit-Natriumbisulfit verwendet. Bei der Wahl der Konzentration des Natriumsulfites und -bisulfites wurde dem pH-Wert der Zellsäfte, welcher in den zu untersuchenden Blättern zwischen 5,8 und 6,4 schwankt, Rechnung getragen. Es wurden vier Lösungen hergestellt, die eine bestimmte Menge von Natriumsulfit (0,02 M) und verschiedene Mengen von Natriumbisulfit : 0,025 M (pH = 6,4) ; 0,05 M (pH = 6,1) ; 0,075 M (pH = 6,0) ; und 0,10 M (pH = 5,7) enthielten.

Das Natriumsulfit-Natriumbisulfit-System besitzt außer den Redox-Eigenschaften auch Eigenschaften einer Pufferlösung. So besitzen die 0,02 M Natriumsulfit-und 0,05 M Natriumbisulfit-Lösungen 0,075 und 0,1 M eine 2,5mal größere Pufferwirkung als die entsprechenden Lösungen von Sulfit oder Bisulfit.

Vakuuminfiltration der Blätter mit Natriumsulfit-Natriumbisulfit-Lösung und Herstellung des Zellsaftes. Frischgepflückte Blätter wurden mit destilliertem Wasser abgewaschen und zwischen Filterpapier getrocknet. Darauf wurde der Blattstiel zusammen mit der Hauptnervatur entfernt und die Vakuuminfiltration der Natriumsulfit-Natriumbisulfit-Lösung bei einem Vakuum von 15—25 mm ausgeführt. Der Überschuß an Lösung wurde von den Blättern mit Filterpapier entfernt, diese sodann bei ungefähr —10°C eingefroren und darauf plötzlich bei +37°C aufgetaut, um die Zellwände zu zerstören. Diese Behandlung kann einige Male wiederholt werden. Bis zur Gefrierung (ungefähr 1 Stunde) dringt die Sulfit-Bisulfit-Lösung in das Zytoplasma der Blattzellen ein.

Die aufgetauten Blätter werden mit einer Laborpresse bei 300 kg/cm² ausgepreßt und der erhaltene Zellsaft bei 3 500 U/Min. 15 Minuten lang zentrifugiert. Ist der Überstand nicht ganz klar, wird das Zentrifugieren bei einer erhöhten Tourenzahl (9 500 U/Min) wiederholt. Der Zellsaft von den mit einer Sulfit-Bisulfit-Lösung vakuuminfiltrierten Blättern ist zitronengelb und sieht dem Blutserum ähnlich.

Bestimmung der Polyphenoloxydaseaktivität in Blättern. Es wurde der Zellsaft und die Extrakte von Pfefferminzblättern, die einer Vakuuminfiltration mit Natriumsulfit-Natriumbisulfit-Lösung unterworfen waren, verwendet. Die Blattextrakte wurden nach K. W. Pschenowa [8] hergestellt, wobei ein Phosphatpuffer (M/15, pH = 6,8) und ein Extraktionsverhältnis von einem Teil Blattmaterial und fünf Teilen Pufferlösung angewendet wurde. Die Polyphenoloxydaseaktivität wurde manometrisch mit einem Warburgapparat bestimmt. Als Substrat wurde eine 4 %ige Hydrochinonlösung verwendet, während zur Absorbtion des Kohlendioxydes eine 20 %ige Natriumhydroxydlösung diente. Das in das Reaktionsgefäß eingeführte Gesamtvolumen betrug 2 ml Blattextrakt oder Zellsaft + 1 ml Substrat (Hydrochinonlösung) + 0,2 ml Natriumhydroxydlösung. Die Temperatur während den Bestimmungen betrug 25°C, die Ablesungen erfolgten 30 Min. nachdem das Enzym mit dem Substrat in Berührung gekommen war. Die erhaltenen Ergebnisse wurden auf das Trockengewicht bezogen, um die Polyphenoloxydaseaktivität der Extrakte mit derjenigen der Zellsäfte vergleichen zu können.

Bestimmung der Menge und Art der Eiweißstoffe aus dem Zellsaft im Vergleich zu denen aus den Blattextrakten. Um die Menge der im Zellsaft vorhandenen Eiweißstoffe im Vergleich zu den aus den Blättern ausgezogenen zu bestimmen, wurde wie folgt verfahren : die Eiweißstoffe wurden in dem von einer bestimmten Menge Blätter erhaltenen Zellsaft mit Hilfe der Mikro-Kjeldahl-Methode bestimmt. Mit dieser Methode wurden auch die Eiweißstoffe bestimmt, welche mit drei verschiedenen Extraktionsmitteln (destilliertes Wasser, Natriumchlorid 0,15 M und Natriumhydroxyd 0,1 M) erhalten wurden und bei deren Extraktion folgendes Verhältnis beachtet wurde : ein Teil Blattmaterial auf fünf Teile Extraktionsmittel.

Um die Menge des anwesenden Eiweißstoffes im Zellsaft mit demjenigen aus den Extrakten vergleichen zu können, wurden die erhaltenen Ergebnisse auf das Trockengewicht des verwendeten Blattmaterials bezogen.

Die zytoplasmatischen Gesamteiweißstoffe wurden mit der von W. G. Klimenko [9] angegebenen Methode bestimmt. Das Blattmaterial wurde nacheinander mit destilliertem Wasser, Natriumchlorid 0,15 M und Natriumhydroxyd 0,1 M ausgezogen und die Eiweißstoffe in den drei zu gleichen Teilen gemischten Proben bestimmt.

Die im Zellsaft vorhandenen Eiweißfraktionen wurden mit Hilfe der Papierelektrophorese untersucht und mit den zytoplasmatischen Eiweißfraktionen verglichen. Die Blattextrakte wurden sowohl aus vollkommenen Blättern, als auch aus solchen, bei denen der Zellsaft durch Auspressen entfernt worden war, gemacht. Bei der Extraktion wurde der Boratpuffer mit pH = 9,0 und 0,1 Ionenstärke benützt. Da die Extrakte eine Eiweißkonzentration besaßen, die unterhalb

der Empfindlichkeitsgrenze der Elektrophorese-Methode lag, wurden sie mittels Perevaporisierung konzentriert. Diese Methode wurde auch bei den Zellsäften angewendet.

Die Elektrophorese wurde mit dem Veronal-Medinal-Puffer pH = 8,5 und 0,075μ bei Zimmertemperatur ausgeführt; das Potential betrug 9,5 V/cm und die Dauer 7 Stunden.

Dosierung der Eiweißstoffe im Zellsaft

Zur Bestimmung der Eiweißstoffe wurde die Trübungsmessung nach W. C. Exton [10] gewählt, welche von zahlreichen Autoren bei der Bestimmung von Eiweißstoffen aus biologischen Flüssigkeiten tierischer Herkunft verwendet worden ist. Das Reagens besteht aus einer Lösung, von 2 % Sulfosalicylsäure und 1 % Natriumsulfat. Die Bestimmungen wurden mit dem Pulfrich-Spektrophotometer gemacht, wobei das Rotfilter mit $\lambda = 665$ mμ und die Kuvette mit der Schichtdicke $d = 0{,}999$ cm in Anwendung gelangten. Da wir die Benützung dieser Methode bei der Bestimmung von Eiweißstoffen pflanzlicher Herkunft in der Fachliteratur nicht erwähnt fanden, untersuchten wir zunächst die nötige Zeit, um die Maximaltrübung zu erhalten, so wie auch die Schwankungen der Trübung bei Änderung des Verhältnisses zwischen dem Volumen des Zellsaftes und demjenigen des hinzugefügten Reagens.

Die Versuche haben gezeigt, daß sich die Extinktion nach 10 Min. stabilisiert (Bild I a) und wenigstens 30 Min. konstant bleibt. Aus diesem Grunde führten wir die Bestimmungen 15 Min. nach Beigabe des Reagens aus. Die erhaltenen und in Bild 1b wiedergegebenen Ergebnisse veranlaßten uns, gleiche Mengen von Reagens und Saft zu wählen, um befriedigende Extinktionen zu erhalten.

Um die Eichkurven Extinktion-Eiweißkonzentration aufzustellen, benützten wir die Methode der stufenweisen Verdünnung, indem wir von einer Probe Zellsaft ausgingen, deren Eiweißgehalt mittels der Mikro-Kjeldahl-Methode bestimmt worden war. Die photometrischen Bestimmungen wurden am Zellsaft ausgeführt, zu dem an Stelle des Reagens das gleiche Volumen einer 0,15 M Kochsalzlösung hinzugefügt worden war. Auf diese Art wurden die von der verschieden starken Färbung des Saftes hervorgerufenen Fehler beseitigt.

Die Eichkurven (Bild 2) können in befriedigender Weise bis zu einer Eiweißkonzentration, die 100 mg/100 ml nicht überschreitet, gezogen werden. Aus diesem Grunde müssen Zellsäfte, die eine größere Eiweißkonzentration besitzen, vor der Dosierung mit einer 0,15 M Kochsalzlösung im Verhältnis 1 : 3 bis 1 : 4 verdünnt werden.

Im Laufe unserer Versuche war es notwendig, die Dosierung von Eiweißstoffen auch in dunkelbraunen Zellsäften, bei denen die Trübungsmessung nicht angewendet werden konnte, auszuführen. Aus diesem Grunde versuchten wir die Eigenschaft der Eiweißstoffe Bromphenolblau proportional mit ihrer Konzentration zu binden, uns zu Dienste zu machen, ein Prinzip, daß auch von S. K. Dutta [11] benützt worden ist. Die Reaktion wird auf Filterpapier ausgeführt, während die alkoholische Bromphenolblaulösung (0,1 Bromphenolblau, 5 g Quecksilber -II-Chlorid, 10 ml Eisessig, 90 ml Ethylalkohol) sowohl zur Färbung der sich auf dem Filterpapier befindlichen Eiweißstoffe, als auch zur Entfernung alkohollöslicher, den Zellsaft färbender Oxydationsprodukte dient. Auf diese Weise bleibt auf dem Filterpapier nur das an die Eiweißstoffe gebundene Bromphenolblau zurück.

Versuchsordnung: auf ein Filterpapier Whatman Nr. 1 werden mit einer Mikropipette je 20 μl Zellsaft (Eiweißkonzentration 200—400 mg %) an fünf verschiedene Stellen aufgetragen. Das Papier wird dann nach der in der Papierelektrophorese üblichen Technik behandelt. Die erhaltenen Tüpfel werden mit 3 ml einer 5 % igen Natriumkarbonatlösung in 50° igen Methylalkohol 45 Minuten lang eluiert. Dann photometriert man beim Pulfrich-Spektrophotometer in der Küvette mit Schichtdicke $d = 0{,}5$ cm und mit dem Filter $\lambda = 575$ mμ. Bei der Eiweißkonzentrationsbestimmung für die Eichkurven wurde auch in diesem Falle die Mikro-Kjeldahl-Methode angewendet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Die vakuuminfiltrierten Natriumbisulfit-Natriumsulfit-Lösungen dringen in die Blattzellen ein und können auf die im Zytoplasma anwesenden oder an die Mitochondrien gebundenen Oxydasen einwirken.

Wir haben diese Erscheinung bei der Untersuchung der Polyphenoloxydaseaktivität an Säften und Extrakten von Pfefferminzblättern, die

Tabelle 1

Polyphenoloxydaseaktivität aus den Extrakten und Zellsäften, der Pfefferminzblätter (in µl O_2 auf 1 g Trockensubstanz ausgedrückt, Dauer 30 Min.)

Verhältnis SO_3HNa/SO_3Na_2	Zellsaft	Blattextrakt
SO_3Na_2 0,02 M	145	1 183
SO_3Na_2 0,02 M + SO_3HNa 0,025 M	71	1 152
SO_3Na_2 0,02 M + SO_3HNa 0,05 M	4	736
SO_3Na_2 0,02 M + SO_3HNa 0,075 M	—	736
SO_3Na_2 0,02 M + SO_3HNa 0,1 M	—	576
Kontrollversuch	119	1 170

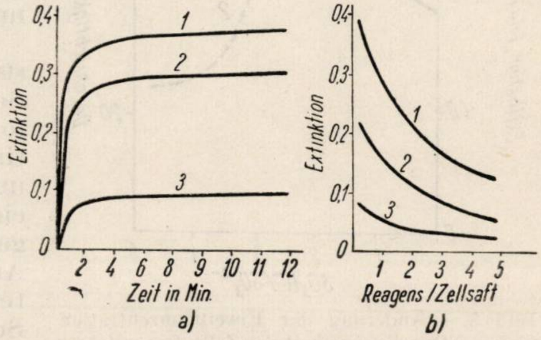


Bild 1. — a) Änderung der Extinktion mit der Zeit.

1. — Tomate, Eiweißkonzentration 62,1 mg %; 2.— Salbei, Eiweißkonzentration 38,6 mg %; 3.— Tomate, Eiweißkonzentration 15,5 mg %.

b) Änderung der Extinktion mit dem Verhältnis Reagens/Zellsaft

1. — Tomate, Eiweißkonzentration 31,5 mg %; 2. — Salbei, Eiweißkonzentration 20,7 mg %; 3. — Tomate, Eiweißkonzentration 8,0 mg %.

mit verschiedenen Sulfit-Bisulfit-Lösungen vakuuminfiltriert wurden, beobachten können. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß für gewisse Verhältnisse von Bisulfit-Sulfit das Polyphenoloxydasesystem in den Zellsäften vollkommen gehemmt werden kann. In den Blattextrakten kann eine vollkommene Hemmung der Enzymaktivität jedoch nicht erzielt werden.

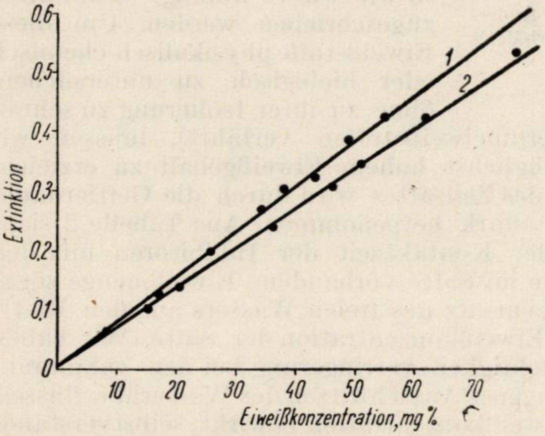


Bild 2. — Änderung der Extinktion mit der Eiweißkonzentration

1. — Salbei; 2. — Tomate.

Der Unterschied ist dadurch zu erklären, daß die Polyphenoloxydasen aus dem Zytoplasma stärker gehemmt werden, als diejenigen, die an die Mitochondrien gebunden sind. Der Zellsaft enthält die gehemmten Oxydasen aus dem Zytoplasma, während die Extrakte auch die, nur zum

Teil gehemmten, Oxydasen von den Mitochondrien enthalten. Aus diesem Grunde ist die Untersuchung der Eiweißstoffe aus den Zellsäften empfehlenswerter.

Folge der Hemmung der zytoplasmatischen Oxydasen ist die Entfärbung des Zellsaftes. Die Schwankung der Durchsichtigkeit des Zellsaftes im Zusammenhang mit dem Verhältnis Bisulfit-Sulfit wurde an Salbei- und Tomatenblättern bei einer Wellenlänge von $\lambda = 640$ mμ verfolgt. Aus Bild 3 ist die schrittweise Entfärbung der Zellsäfte ersichtlich, die Hand in Hand mit dem Anwachsen der vakuuminfiltrierten Bisulfit — Sulfitmenge, also mit der Blockierung der Bräunungsreaktion geht.

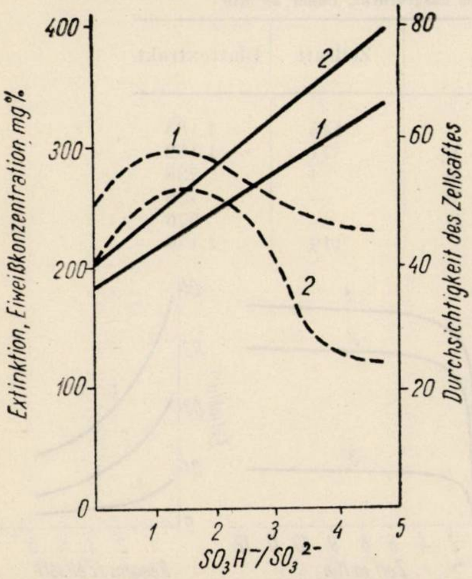


Bild 3. — Änderung der Eiweißkonzentration und der Durchsichtigkeit des Zellsaftes mit dem Verhältnis des vakuuminfiltrierten Natriumsulfit-Natriumbisulfit. Unterbrochene Linie: Änderung der Eiweißkonzentration mit dem Verhältnis Sulfit-Bisulfit; volle Linie: Änderrung der Durchsichtigkeit mit dem Verhältnis Sulfit-Bisulfit.
1. — Tabak; 2. — Tomate.

Gleichzeitig mit diesen Bestimmungen wurde auch die Schwankung der Eiweißmenge verfolgt und festgestellt, daß ein optimales Verhältnis zwischen Bisulfit und Sulfit besteht, welches durch eine Höchstmenge an Eiweißstoffen gekennzeichnet ist (Bild 3). Das Anwachsen und Abfallen der Proteinmenge aus dem Saft kann der Schwankung des pH-Wertes der vakuuminfiltrierten Lösungen verglichen mit dem der Blattzellen, so wie wir es anfangs erwähnten, zugeschrieben werden. Um diese Eiweißstoffe physikalisch-chemisch oder biologisch zu untersuchen, ohne zu ihrer Isolierung zu schreiten (so wie man bei den Serumeiweißstoffen verfährt), müssen wir danach trachten, Säfte mit möglichst hohem Eiweißgehalt zu erzielen.

Die Eiweißkonzentration des Zellsaftes wird durch die Gefrierdauer der vakuuminfiltrierten Blätter stark hergenommen. Aus Tabelle 2 sieht man, daß bei Verlängerung der Kontaktzeit der Inhibitoren mit den vakuuminfiltrierten Blättern die im Safte vorhandene Eiweißmenge sogar um 35% sinken kann. Der Prozentsatz des freien Wassers aus den Blattzellen beeinflußt ebenfalls die Eiweißkonzentration der Säfte. Wir haben feststellen können, daß die Feuchtigkeitsverringerung bei den vakuuminfiltrierten Blättern durch erzwungenes Ausschwitzen des Wasserüberflusses, sogar eine Verdoppelung der Eiweißkonzentration bewirkt, selbstverständlich bei gleichzeitiger Verringerung des Volumens an erhaltenem Saft.

Die im Zellstoff anwesende Eiweißmenge kann mit der Menge der zytoplasmatischen Eiweißstoffe, welche man mit Hilfe gewöhnlicher

Extraktionsmittel aus den Blättern erhält, verglichen werden (Tabelle 3).

Aus den Daten der Tabelle bemerkt man, daß im Tomatenblätterzellsaft sich ungefähr 35% der zytoplasmatischen Gesamteiweißstoffe befinden. Diese Tatsache wurde auch für den Fall des Salbeis bestätigt (ungefähr 30%). Was nun die Extraktionsmittel anbelangt, so ist die Anwendung von Natriumhydroxyd als Extraktionsmittel trotzdem man mit ihm die höchste Eiweißmenge erhält, nicht anzuraten, da die erzielten Extrakte dunkelbraun sind (Chlorophyllfarbstoffe und Produkte der Bräunungsreaktion) und auch die Eiweißstoffe bei diesen pH-Werten bedeutende Änderungen erfahren.

Tabelle 2

Schwankungen der Eiweißkonzentration mit der Dauer des Kontaktes zwischen den Blättern mit einer 0,05 M Natriumsulfit-Natriumbisulfit-Lösung

Dauer des Kontaktes in Stunden	Eiweißkonzentration in mg%	
	Tomaten	Salbei
1	265	145
3	—	135
4	245	—
5	—	105
7	195	—
16	180	90

Da sich im Zellsaft nur 35% der zytoplasmatischen Gesamteiweißstoffe befinden, haben wir elektrophoretisch untersucht, ob die Verteilung der Eiweißfraktionen in den Extrakten mit der aus dem Zellsaft identisch ist.

Tabelle 3

Die im Zellsaft und in den Blattextrakten vorhandene Eiweißmenge bei Tomatenpflanzen

Untersuchtes Material	Eiweißmenge in % auf das Trockengewicht bezogen	Eiweißmenge in % auf die Gesamteiweißstoffe bezogen
NaOH Extrakt	9,9	80,0
NaCl Extrakt	2,8	23,6
H_2O Extrakt	2,3	18,5
Zellsaft	4,3	34,7

Das Elektrophoreogramm der Eiweißstoffe aus dem Tomatenblätterzellsaft zeigte eine fast gleichartige Verteilung der Eiweißstoffe im Vergleich mit demjenigen der Extrakte. Es werden aber dennoch geringe Unterschiede beobachtet und zwar was die Mobilität derjenigen Fraktionen anbelangt, die vom Startpunkt am weitesten entfernt liegen (Bild 4). In Extrakten von Blättern, denen der Saft vorher ausgepreßt worden war, verschwinden die Fraktionen mit großer Mobilität was darauf hindeutet, daß diese Komponenten das Zytoplasma beim Auspressen verlassen.

Bei den Blättern der Luzerne stellt man fest, daß die Eiweißstoffe des Saftes eine Fraktion mehr als die der Extrakte enthalten. Unserer Ansicht nach stellt diese Fraktion kein Artefakt dar, ihre Anwesenheit beweist nur, daß man in den Extrakten wegen den vorliegenden Farbstoffen keine guten elektrophoretischen Abtrennungen machen kann, bei denen alle anwesenden Eiweißfraktionen zur Geltung kommen können.

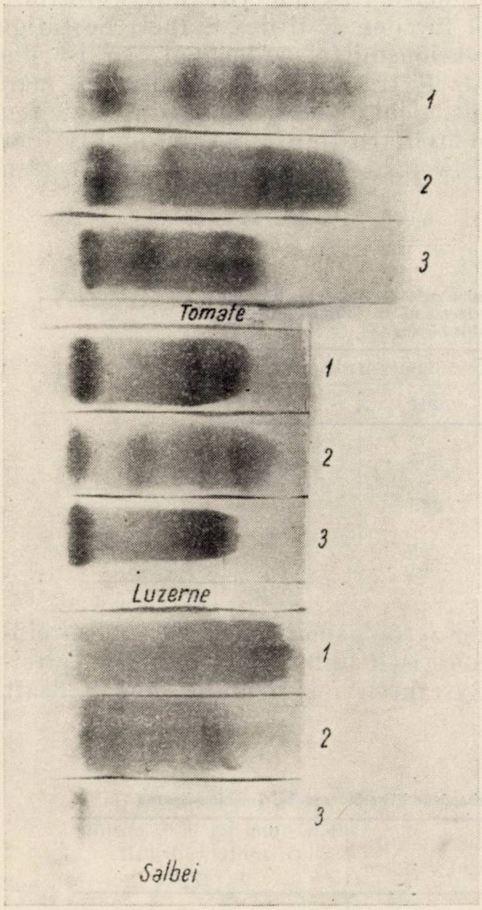


Bild 4. — Elektrophoreogramme der Eiweißstoffe aus dem Zellsaft und den Blattextrakten.

1. Blattextrakte; 2. Zellsaft; 3. Blattextrakte nach Entfernung des Zellsaftes.

Diese Ansicht wird auch von der Güte der elektrophoretischen Auftrennung bei Salbeiblätterextrakten bestärkt. In dem erhaltenen Proteinogramm können sich die Eiweißfraktionen wegen der einheitlichen Färbung nicht individualisieren. Im Zellsaft konnten wenigstens drei Fraktionen klar unterschieden werden. Bei dem Salbei stellt man nach der Entfernung des Saftes fest, daß in der Zelle nur noch Eiweißfraktionen mit kleiner elektrophoretischer Mobilität zurückgeblieben sind.

Die elektrophoretischen Analysen haben also gezeigt, daß die Eiweißfraktionen des Zytoplasmas im Zellsaft anwesend sind. Es wurde weiterhin festgestellt, daß die Ergebnisse der elektrophoretischen Analysen leichter zu deuten sind, wenn man mit dem Zellsaft arbeitet.

Der Gehalt der Zellsäfte an Eiweißstoffen wurde mittels einer Trübungsmessung bestimmt. Die Anwendung dieser Methode bei der Bestimmung von Pflanzeneiweißstoffen hat uns hinsichtlich der Geschwindigkeit der Bestimmungen vollkommen befriedigt, auch ihre Genauigkeit ist zufriedenstellend (Tabelle 4).

Die Zellsäfte sind aber von organischen und anorganischen Stoffen, welche sich in der Regel im Zytoplasma befinden, verunreinigt. Neben ihnen ist auch eine gewisse Menge von Sulfaten, die von der Oxydation der vakuuminfiltrierten Sulfite durch die Mitochondrien herrühren [12] sowie auch eine sehr geringe Menge von nichtoxydierten Sulfiten (unter

Tabelle 4

Vergleich zwischen den Ergebnissen der Mikro-Kjeldahl-Methode und der Trübungsmessung

Pflanze	Eiweißkonzentration in mg% bestimmt durch		Prozentueller relativer Fehlerwert der Trübungsmessung
	Mikro-Kjeldahl	Trübungsmessung	
Salbei	10,72	10,52	−1,9
Salbei	15,01	15,78	+5,1
Tomate	16,06	16,34	+1,7
Tomate	20,07	21,54	+7,0
Salbei	25,74	26,95	+4,7
Tomate	32,12	31,20	−2,9

0,1 g%) vorhanden. Um diese Stoffe zu entfernen dialysierten wir die Zellsäfte gegenüber einer physiologischen Kochsalzlösung.

Auf diese Art erhielten wir beständige Zellsäfte, die von Stoffen, welche mit den Eiweißstoffen reagieren können, befreit waren.

Die stabilisierten und teilweise gereinigten Zellsäfte bilden das Material, welches wir bei der Untersuchung der biologischen Eigenschaften der Blatteiweißstoffe benützen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Vakuuminfiltration von Natriumsulfit-Natriumbisulfit-Lösungen in die Blätter der untersuchten Pflanzen wird *in vivo* eine Hemmung der enzymatischen und nichtenzymatischen Systeme, welche die Bräunungsreaktion des Zellsaftes bedingen, erzielt.

Dank Hemmung dieser Reaktion werden hellgelbe Zellsäfte erhalten, in welchen sich die Eiweißstoffe in einem Zustand befinden, der dem naszierenden nahe liegt.

Die im Zellsaft anwesenden Eiweißstoffe enthalten alle im Zytoplasma vorhandenen Fraktionen, obwohl sie nur 35% der zytoplasmatischen Gesamteiweißstoffe ausmachen.

Die Hemmung der Bräunungsreaktion erlaubt es, eine rasche Trübungsmessung bei der Dosierung der Eiweißstoffe anzuwenden, deren Ergebnisse hinlänglich genau sind.

Akademie der RVR
Institut für Biochemie

LITERATUR

1. H. S. MASON, *Comparative biochemistry of the phenolase complexes*. Adv. in enzymology, **16**, 105 (1955).
2. M. THOMAS, *Melanin*, in W. Ruhland, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*. Springer Verlag, Berlin—Göttingen— Heidelberg, 1958, **8**, 1076.
3. H. S. MASON, *Reactions between quinones and proteins*. Nature, **175**, 771 (1955).

4. H. D. CREMER, E. MENDEN, *Zusammenfassende Übersichtsberichte über nichtenzymatische Bräunungsreaktionen und ihre physiologischen Folgen.* Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch., **104**, 33 (1956).
5. E. GÄUMANN, *Principles of plant infections.* Crosby Lookwood, London, 1950, S. 322.
6. В. А. БЕЛИЦЕР, К. И. КОТКОВА, О. В. ЛОБАЧЕВСКАЯ, Г. Н. ЦИХАЛАВСКАЯ, *О свойствах и значении дисульфидных групп в сывороточном альбумине.* ДАН, СССР, **116**, *3*, 451–454 (1957).
7. G. SCHAEFFER, F. A. DOORMAN, H. I. WATERMAN, *The toxic action of sulfur dioxide on vegetable cells.* Chimie & Ind., **69**, 848 (1953).
8. К. В. ПШЕНОВА, *Оксидазы эфиромасличных растений.* Биохимия, **21**, 279 (1956).
9. В. Г. КЛИМЕНКО, *Формы азота семян и белки лоби, маза и фасоли.* Украинск. биохим. журн., **25**, 342 (1953).
10. G. W. EXTON, *A simple and rapid test for albumin and other urinary proteins.* J. am. med. Assoc., **80**, 529 (1923).
11. S. K. DUTTA, *Colorimetric analysis of protein bodies.* Indian J. med. Research, **46**, 299 (1958).
12. J. TAGER, N. RANTANEN, *Sulfite oxidation by a plant mitochondrial system.* Biochim. Bioph. Acta, **18**, 111 (1955).

AMINOACIDES INTRACELLULAIRES LIBRES ET RÉSISTANCE DU *MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS* BCG À LA STREPTOMYCINE, AU PAS ET À L'INH

PAR

EUGENIA SORU

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

D. TĂNĂSESCU et MARIA PARASCHIVESCU

Les aminoacides intracellulaires libres, qui constituent ce qui a été désigné sous le nom de « fonds commun des aminoacides » (« amino-acids pool »), sont utilisés par la cellule pour différentes biosynthèses mais surtout pour la synthèse des protéines structurales et fonctionnelles propres. C'est pourquoi la détermination qualitative et quantitative de ces aminoacides pourrait constituer un indicateur de la capacité biosynthétique cellulaire et surtout un indicateur des modifications de cette capacité au cours des transformations subies par cette cellule.

Étant donné qu'un germe microbien à résistance induite envers des antibiotiques présente un métabolisme différent du métabolisme de son homologue sensible, et en tenant compte du rôle important joué par les aminoacides intracellulaires libres dans les différents processus biosynthétiques, nous avons entrepris une étude comparative de ces aminoacides dans le cas du *Mycobacterium tuberculosis* BCG sensible et de ses variantes à résistance induite à la streptomycine, au PAS et à l'INH.

La résistance aux antibiotiques a été induite par l'adjonction progressive, au milieu de culture (milieu Sauton) du BCG sensible, de quantités croissantes de l'antibiotique respectif. Les variantes étudiées par nous étaient une souche BCG sensible et les variantes correspondantes : streptomycino-résistantes (1 000 gamma/ml), PAS-résistantes (500 gamma/ml) et INH-résistantes (250 gamma/ml).

Les aminoacides intracellulaires libres ont été extraits de la cellule microbienne après lavage des germes à l'eau bi-distillée et à l'acétone et séchage dans le vide. Les germes desséchés sont suspendus dans 10 – 15 ml d'acide acétique à 10 %, à raison de 50 – 80 mg (poids sec), et homogénéisés

dans un appareil en verre (type Potter) en maintenant le système dans un récipient contenant de la glace. Après centrifugation de la partie homogénéisée, le surnageant après centrifugation a été décanté dans une capsule et évaporé à sec (bain-marie à 100°C). Le résidu contenant les aminoacides

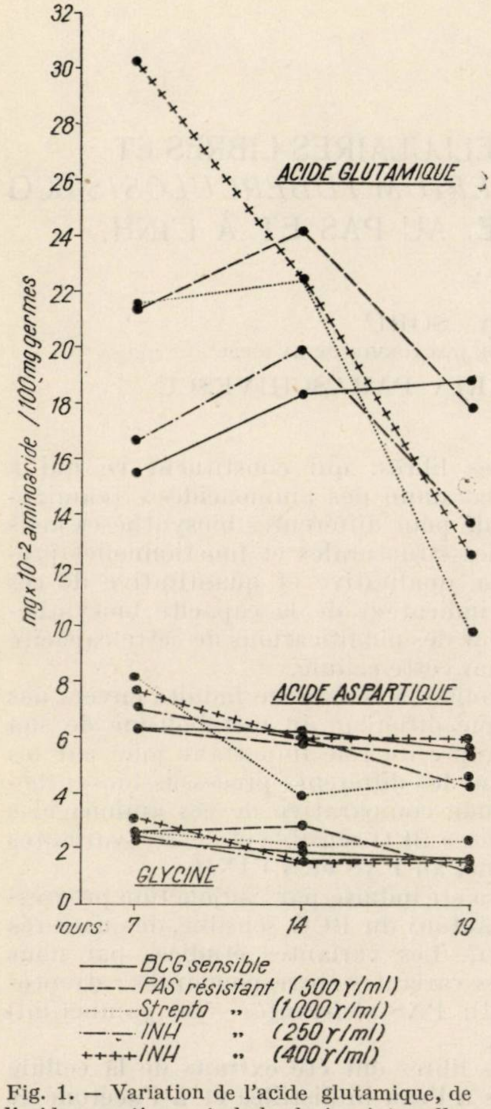


Fig. 1. — Variation de l'acide glutamique, de l'acide aspartique et de la glycine intracellulaires libres en fonction de la variante microbienne et en fonction de l'âge des cultures.

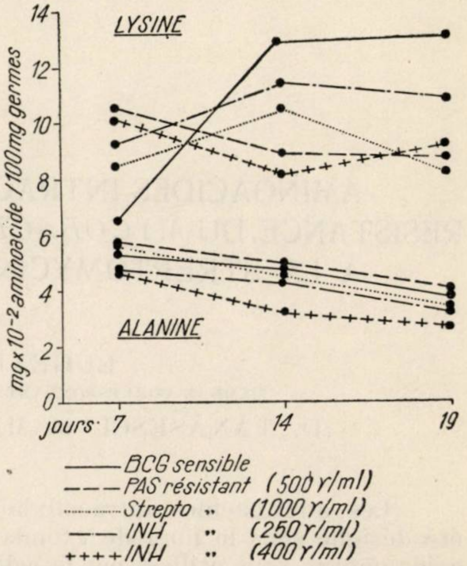


Fig. 2. — Variation de la lysine intracellulaire libre en fonction de la variante microbienne et en fonction de l'âge des cultures.

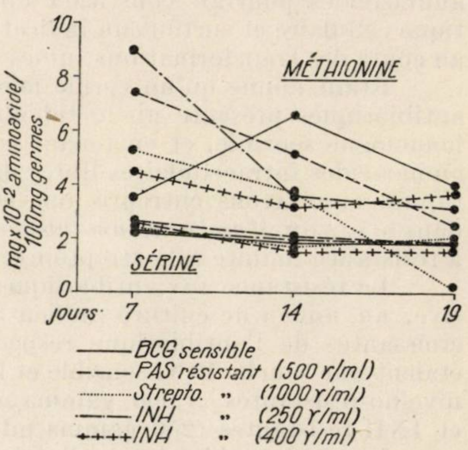


Fig. 3. — Variation de la méthionine et de la sérine intracellulaires libres en fonction de la variante microbienne et de l'âge des cultures.

intracellulaires libres a été repris par 0,2 ml d'une solution d'isopropanol à 10% et soumis à une chromatographie sur papier filtre (Whatman n° 1) dans le système butanol — acide acétique — eau (11 : 3 : 11) en effectuant jusqu'à 4—5 développements successifs du même chromatogramme. Après séchage et pulvérisation des chromatogrammes avec une solution de ninhydrine (0,1% dans l'acétone), les aminoacides ont été identifiés par comparaison avec des aminoacides témoins soumis aux mêmes manipulations. Pour la détermination quantitative, chaque tache colorée a été décou-

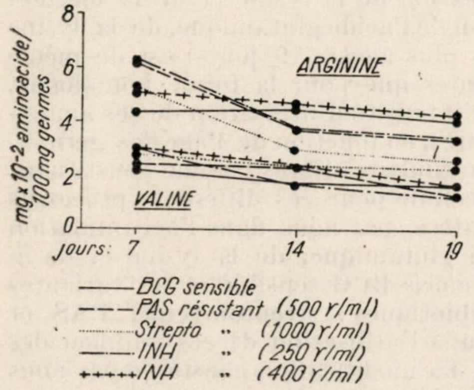


Fig. 4. — Variation de l'arginine et de la valine intracellulaires libres en fonction de la variante microbienne et de l'âge des cultures.

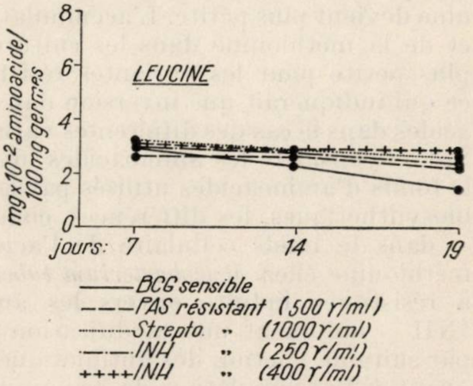


Fig. 5. — Variation de la leucine intracellulaire libre en fonction de la variante microbienne et de l'âge des cultures.

pée, fragmentée et introduite sous cette forme dans des tubes. Le complexe ninhydrique a été transformé en complexe de cadmium par humectation des fragments de papier avec une solution ninhydrique (2%) contenant du cadmium [1], le pigment coloré a été extrait par du méthanol et la solution colorée a été soumise à une détermination photométrique. Le contrôle des valeurs obtenues par cette méthode a été effectué en recourant aussi à la transformation des aminoacides en dinitrophényl-aminoacide (DNP-aminoacide) à l'aide du dinitrofluorbenzène (DNPB), selon la méthode de Lévy [3].

Les résultats de nos déterminations sont résumés dans les graphiques des figures 1—5. On constate une accumulation préférentielle de l'acide glutamique, accumulation dépassant de beaucoup celle des autres aminoacides, que suit en ordre décroissant l'accumulation de la lysine, de la méthionine, de l'acide aspartique, de l'alanine et de l'arginine. Les autres aminoacides : glycine, sérine, valine, leucine sont accumulés dans des proportions beaucoup plus réduites (fig. 1—5). Ces constatations indiquent que l'accumulation des différents aminoacides dans le fonds d'aminoacides intracellulaires libres a lieu de manière sélective. Cette sélectivité se maintient pour toutes les variantes microbiennes et pour toutes les phases de croissance des germes. L'accumulation de l'acide glutamique, de la lysine et de la méthionine chez les cultures jeunes (7 jours) est plus grande dans le cas des variantes résistantes aux antibiotiques que dans

celui de la forme sensible homologue, ce qui indiquerait dans cette phase de croissance une inhibition de l'utilisation de ces aminoacides dans les différents processus biosynthétiques spécifiques et, d'après Gale [2], une inhibition de la synthèse des protéines comme suite de l'action des antibiotiques. L'accumulation de l'acide glutamique continue à se maintenir plus grande lorsqu'il s'agit de variantes résistantes aux antibiotiques que de la forme sensible homologue, ainsi que pour les germes se trouvant dans leur phase de croissance exponentielle (culture de 14 jours), tandis que pour cette même phase l'accumulation de la lysine et de la méthionine devient plus petite. L'accumulation de l'acide glutamique, de la lysine et de la méthionine dans les cultures plus agées (19 jours) est de même plus petite pour les variantes résistantes que pour la forme homologue, ce qui indiquerait une inversion dans l'intensité d'utilisation de ces aminoacides dans le cas des différentes variantes, en fonction de l'âge des germes. Si l'on considère les aminoacides intracellulaires libres comme constituant le fonds d'aminoacides utilisés par la cellule pour ces différents processus biosynthétiques, les différences constatées par nous dans l'accumulation — dans le fonds cellulaire de l'acide glutamique, de la lysine et de la méthionine chez *Mycobacterium tuberculosis* BCG sensible et ses variantes à résistance induite envers les antibiotiques : streptomycine, PAS et INH — indiquent une modification dans l'utilisation de ces aminoacides par suite de l'action des antibiotiques. La modification constatée par nous quant à l'accumulation de ces aminoacides peut être expliquée soit par une action directe de l'antibiotique sur les processus métaboliques impliquant ces mêmes aminoacides, soit comme une conséquence du démarrage des phases du cycle de croissance des germes par suite de l'action des antibiotiques ; correspondant à ce démarrage, l'aspect dans l'utilisation de ces aminoacides est différent. Pour les autres aminoacides, respectivement pour ceux d'entre eux qui sont accumulés en petite quantité dans le fonds d'aminoacides intracellulaires libres : glycine, valine, leucine, sérine, alanine, acide aspartique, les variations en rapport avec la variante microbienne et en rapport avec la phase de croissance des germes ne sont pas appréciables.

CONCLUSIONS

Le degré d'accumulation des aminoacides dans le fonds d'aminoacides intracellulaires libres du *Mycobacterium tuberculosis* BCG — sensible à la streptomycine, au PAS et à l'INH — et de ses variantes résistantes aux mêmes antibiotiques, varie en fonction de l'aminoacide respectif, de la phase de croissance du germe et de la variante microbienne. L'accumulation est préférentielle pour l'acide glutamique, à un degré moindre pour la lysine et la méthionine, et très réduite pour les autres aminoacides. L'accumulation de l'acide glutamique, de la lysine et de la méthionine par les cellules appartenant aux cultures jeunes (cultures de 7 jours) est plus intense dans le cas des variantes résistantes aux antibiotiques que pour la forme sensible homologue, mais le rapport d'accumulation est

inversé dans le cas des cultures plus âgées (cultures de 14 et 19 jours). Les variations dans l'intensité d'accumulation des aminoacides intracellulaires libres peuvent constituer une image des variations métaboliques cellulaires de ces aminoacides.

Institut «Dr. I. Cantacuzino»,
Service de Biochimie générale

BIBLIOGRAPHIE

1. Barollier J., Nature (Lond.), *42*, 416 (1955).
2. Gale E. F., Advances in Protein Chemistry, **8**, 285 (1953).
3. — dans : *Amino Acid Metabolism* (W. McElroy and B. Glass eds.), John Hopkins Univ. Press, Baltimore, p. 171 (1955).
4. — dans : *Proceedings of the Third International Congress of Biochemistry* (C. Lébecq ed.), Academic Press Inc. New York, p. 345 (1956).
5. Levy A. L., Nature (Lond.), *174*, 126 (1954).

inversé dans le cas des cultures plus âgées (cultures de 11 et 13 jours). Les variations dans l'intensité d'accumulation des aminoacides intracellulaires libres peuvent constituer une image des variations métaboliques cellulaires de ces aminoacides.

Institut [illegible]
Service de [illegible]

BIBLIOGRAPHIE

1. [illegible] J. Nature (London), [illegible] (194[illegible]).
2. [illegible] L. [illegible] [illegible] Chemistry, [illegible] (19[illegible]).
3. [illegible] (W. McElroy and B. Glass eds.), Johns Hopkins Press, Baltimore, p. 475 (19[illegible]).
4. [illegible] International Congress of [illegible] Academic Press Inc. New York, p. [illegible] (19[illegible]).
5. LEVY, A. La Nature (Paris), [illegible], 128 (19[illegible]).

RECHERCHES POUR L'OBTENTION DE PRODUITS TUBERCULOSTATIQUES

NOTE II. CORRÉLATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES, PHYSICO-CHIMIQUES, LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS BIOLOGIQUES DE QUELQUES PRODUITS OBTENUS À PARTIR DES RÉSINES DE CONIFÈRES *)

PAR

S. OERIU

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

V. MOGA, L. BERTESCU, H. BENESCH, M. CRĂCEA et O. TEODORESCU

Un travail antérieur intitulé *Studiul chimic și biologic al unor derivați din plante superioare* [1] (Etude chimique et biologique de certains dérivés obtenus à partir de plantes supérieures) a mis en évidence l'action tuberculostatique de quelques résines de conifères (*Picea excelsa*, *Picea polita*, *Pseudotsuga taxifolia* et *Pinus montana*), action variant avec l'espèce et la saison de la récolte.

Cette fois on a poursuivi le but :

1) de séparer et d'identifier la composante active du complexe des résines brutes et de déterminer à quelle partie de la molécule serait due son activité biologique ;

2) de trouver la meilleure forme d'administration (hydrosoluble) pour les essais *in vivo* ;

3) de déterminer l'action tuberculicide des produits par rapport à l'action tuberculostatique et leur action sur la respiration bactérienne**).

---

*) Travail présenté à la séance de communications de la Section des sciences chimiques du 25 mai 1959.

**) Dans le cadre des méthodes biologiques on a utilisé :

1. Comme test de l'action bactériostatique, la méthode des dilutions sériées dans du bouillon simple ensemencé avec les germes suivants : *B. coli* Bruxelles (C), *B. tiphy* (T), *Klebsiella*

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le matériel utilisé a été récolté au cours de l'année 1958. Cette année-là, l'activité bactériostatique des résines a été plus réduite que les années précédentes (en moyenne : 1/320 000 pour le *Mycobacterium tuberculosis* H. Ratti).

Outre les constituants volatils des résines, comprenant en grande partie des α et β pinènes — qui ne présentent pas d'intérêt au point de vue antibiotique — conception différant de celle d'autres auteurs [2], [3], [4], [5], les résines sont généralement formées d'une série de substances organiques dont les publications nous ont fait connaître des acides du type abiétinique avec leurs préexistants naturels : acides lévopimarique et dextropimarique, ainsi que les acides néoabiétinique, sapinique, etc. [6].

Les publications nous ont fait connaître des méthodes pour la séparation chimique de ces acides pour des buts scientifiques et industriels [7], [8], [9], méthodes inutilisables pour résoudre les questions posées par notre travail, les acides abiétiniques devant être obtenus à l'état naturel, condition essentielle pour la conservation de leur activité biologique.

Cependant, pour mettre en évidence ce qui précède, on a également utilisé ces méthodes qui, tout en influençant la structure stéréochimique des acides mentionnés, modifient aussi leur activité optique et biologique [1].

1. SÉPARATION DES COMPOSANTS ACTIFS DES RÉSINES

a) Séparation des acides pimariques par l'anhydride maléique

La méthode de séparation des acides du type abiétinique (lévopimariques) par l'anhydride maléique consiste — selon G. C. Harris et T. F. Sanderson [10] — dans les opérations suivantes :

Ta

Spectre bactériostatique de quelques produits isolés de la

	C	T	K	F
Résine témoin	1/2 000	1/2 000	1/2 000	1/2 000
Condensation par l'anhydride maléique	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000
Acides libres du type abiétinique (lévopimariques)	1/1 000	1/1 000	1/1 000	1/1 000
Acides condensés par l'isopropylamine	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000
Sels de Na des acides	1/1 000	< 1/1 000	< 1/1 000	< 1/1 000

Légende : C = *B. coli* Bruxelles ; *T* = *B. typhi* ; K = *Klebsiella pneumoniae* ; F = *B. disenteriae flexneri* ; P = *Aerugi* *smegmatis* ; Myc. tbc. = *Mycobac*

pneumoniae (K), *B. disenteriae flexneri* (F), *Pseudomonas aeruginosa* (P), *Micrococcus aureus* (M), *B. subtilis* (S), *B. anthracis* (A), *Mycobacterium paratuberculosis smegmatis* (Sm).

2. Comme test de l'action tuberculostatique, la méthode des dilutions sériées en milieu synthétique Sauton ensemencé en surface avec du *Mycobacterium tuberculosis* H. Ratti (Myc. tbc.).

3. Pour la détermination de l'action tuberculicide des substances, des inoculi de Myc. tbc. (à développement inhibé par le produit examiné après un contact de 14 jours) ont été transférés sur un milieu de Löwenstein ; leur développement a été poursuivi durant 60 jours.

La condensation des acides par l'anhydride maléique a lieu en solution benzénique saturée par l'acide chlorhydrique gazeux et chauffage avec un réfrigérant à reflux pendant 48 heures (selon le type de « synthèses diène »).

La décomposition et l'élimination de l'anhydride maléique par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, suivie d'une neutralisation, jusqu'à un pH = 6,2, par l'acide chlorhydrique et d'une dissolution dans l'éther, permet d'obtenir les acides libres qui se séparent à l'état cristallisé par évaporation de l'éther.

Pour identifier les acides, on a préparé des produits de condensation de ces acides avec l'isopropylamine, ainsi que leur sel de sodium, qui ont été ensuite soumis à des tests bactériologiques.

Les résultats obtenus confirment les données du tableau 1.

On a fourni d'une manière détaillée les valeurs du spectre bactériostatique afin de mettre en évidence la sensibilité du bacille de Koch dans tous les cas où la structure stéréochimique des substances est modifiée même légèrement.

Cela nous autorise à considérer le test Myc. tbc. comme un test biochimique sensible, apte à servir à l'élucidation du chimisme de la chaîne diterpénique des acides, primaires et secondaires, des résines.

Les valeurs inscrites dans ce tableau permettent de constater que par la condensation avec de l'anhydride maléique et par l'utilisation d'un traitement chimique sévère — saturation par l'acide chlorhydrique gazeux suivie d'une ébullition pendant 48 heures — l'activité du produit obtenu baisse sensiblement sur toute l'étendue du spectre bactériostatique, surtout par rapport au Myc. tbc.

bleau 1

résine de conifères par condensation avec l'anhydride maléique

P	M	S	A	Sm	Myc. tbc.
1/2 000	1/32 000	1/128 000	1/32 000	1/16 000	1/180 000
< 1/2 000	1/ 4 000	1/ 16 000	1/ 8 000	< 1/ 2 000	1/ 10 000
1/1 000	1/ 4 000	1/ 16 000	1/ 8 000	1/ 4 000	1/ 10 000
< 1/2 000	< 1/ 2 000	1/ 4 000	< 1/ 2 000	< 1/ 2 000	< 1/ 10 000
< 1/1 000	1/ 4 000	1/ 16 000	1/16 000	1/ 4 000	< 1/ 10 000

nosa piocianea; M = *Micrococcus aureus;* S = *B. subtilis;* A = *B. anthracis;* Sm = *Mycobacterium paratuberculosis*
terium tuberculosis H. Ratti.

Etant donné que les substances se polymérisent en milieu fortement acide, nous avons soumis les résines à l'action de l'acide chlorhydrique en l'absence d'anhydride maléique.

Le traitement à chaud par l'acide chlorhydrique 18% aboutit à un produit de polymérisation ayant un poids moléculaire doublé, cependant que l'activité biologique ne subsiste plus (tableau 2).

Ta

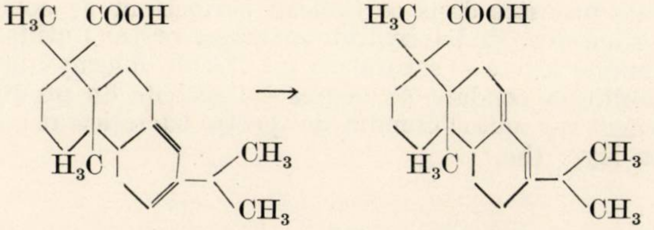
Spectre bactériostatique et poids moléculaires des acides

	C	T	K	F	P
Témoin : acides pris tels quels	$<1/2\ 000$	$<1/2\ 000$	$<1/2\ 000$	$<1/2\ 000$	1/2 000
Acides chauffés à reflux une heure avec HCl 18 %	1/2 000	1/2 000	1/2 000	1/2 000	1/2 000

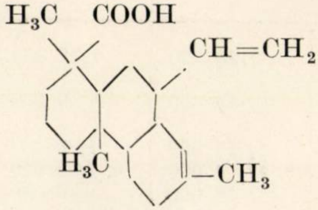
Avec le temps, cette polymérisation a lieu même en l'absence des réactifs.

Si l'on recourt, dans les mêmes conditions, à une plus forte concentration en acide chlorhydrique, l'activité tuberculostatique baisse encore davantage (1/10 000).

Les résultats obtenus par la méthode utilisée pour la séparation des acides pimariques à l'aide de l'anhydride maléique *permettent de conclure que, dans ces conditions, on n'obtient pas l'acide lévopimarique, stéréo-isomère naturel des acides fournis par les résines de conifères*, à deux doubles liaisons en positions 6—7 et 8—14, dont on ne peut donc pas vérifier l'activité biologique.



(I) acide lévopimarique . (II) acide abiétinique



(III)
acide dextropimarique

b) **Séparation des acides pimariques par l'isopropylamine**

Les difficultés de séparation, déjà mentionnées, ont posé le problème du choix d'un procédé moins brutal pour la séparation des acides pimariques afin de ne pas les exposer à une polymérisation en milieu acide (minéral ou organique).

bleau 2

pimariques et des acides polymérisés en milieu acide (HCl)

M	S	A	Sm	Myc. tbc.	Poids moléculaire	Formule brute
1/32 000	1/128 000	1/64 000	1/16 000	1/320 000	316,22	$C_{20}H_{30}O_2$
1/ 4 000	1/ 64 000	1/ 8 000	1/16 000	1/ 60 000	633,62	$(C_{20}H_{30}O_2)_2$

On a donc eu recours à la condensation par des amines aliphatiques (isopropylamine) afin de former des sels organiques.

Procédé de travail. Après avoir subi une extraction par l'éther de pétrole, la résine a été distillée à la vapeur d'eau afin de séparer les fractions pinéniques volatiles. Les acides contenus dans le résidu de cette distillation ont été dissous dans l'acétone et traités par l'isopropylamine.

On a obtenu ainsi un produit — un sel organique — assez difficilement soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et l'acétone. Après lavage à l'acétone et séchage, on récolte une substance cristallisée, d'un blanc brillant.

Analyse élémentaire

Détermination de l'azote :

2,650 mg de substance ont fourni 0,1274 ml d'azote...N = 3,99%
2,615 mg —,,— —,,— 0,09604 ml ,, ...N = 4,12%
Calculé pour $C_{20}H_{30}O_2 + C_3H_9N$ ...N = 3,88%

Le produit en suspension dans l'alcool éthylique a été scindé par une solution saturée d'acide borique. L'éther, lavé à l'eau et séché sur du sulfate de sodium anhydre, a été évaporé et le résidu recristallisé de l'éther. On a obtenu sous forme de substance cristallisée des acides du type abiétinique (lévo- et dextropimariques), ayant le point de fusion de 70°C et le poids moléculaire de 302 ($C_{20}H_{30}O_2$).

Détermination du carbone et de l'hydrogène :

1,960 mg de substance ont fourni 6,676 mg CO_2 ....C = 78,98%
,, ,, ,, ,, ,, ,, 1,710 ,, H_2O ....H = 9,76%
1,650 ,, ,, ,, ,, ,, 4,513 ,, CO_2 ....C = 78,90%
,, ,, ,, ,, ,, ,, 1,380 ,, H_2O....H = 9,89%
Calculé pour $C_{20}H_{30}O_2$: C = 79,47%; H = 9,93%

Aussi bien le sel organique avec l'isopropylamine que les acides ainsi séparés, ont subi un test bactériologique (tableau 3).

On a constaté qu'il n'existe aucune différence entre les activités bactériostatique et tuberculostatique des deux types de produits, par rapport à la résine témoin.

On peut également déduire :

— que *l'activité des résines n'est pas due aux pinènes ou à d'autres composants, mais aux acides du type abiétinique (pimariques)*;

Ta

Spectre bactériostatique des sels organiques renfermant

	C	T	K	F
Sel organique avec isopropylamine	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000
Acides libres	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000

— qu'*une partie sensible, active, de la molécule, est formée par la zone des doubles liaisons conjuguées du cycle III*, qui perdent leur activité par condensation avec l'anhydride maléique et polymérisation ; mais elle conserve son activité si cette zone reste libre, le couplage avec des amines organiques se faisant au carboxyle du cycle I (sels organiques avec isopropylamine).

La condensation par l'anhydride maléique est spécifique pour l'acide lévopimarique [7].

Ces opérations ont été faites, avec des résultats identiques, en partant de la résine brute n'ayant pas subi d'entraînement par la vapeur d'eau.

Afin de prouver que l'activité des résines est due aux acides pimariques et non pas à d'autres constituants, on a étudié les parties huileuses provenant de la séparation des acides pimariques par l'isopropylamine (tableau 4).

Ta

Spectre bactériostatique des résidus laissés par la séparation des sels des acides

	C	T	K	F
Résine témoin *Picea excelsa*	1/2 000	1/2 000	1/2 000	1/2 000
Acides séparés	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000
Résidu laissé par la séparation	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000
Résine témoin *Pinus montana*	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000
Acides séparés	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000	< 1/2 000
Résidu laissé par la séparation	1/2 000	1/2 000	1/2 000	1/2 000

Ces valeurs indiquent une augmentation de l'activité biologique des acides séparés, par rapport à la résine dont ils proviennent, et une baisse marquée de l'activité des résidus fournis par cet essai.

Les données fournies par la littérature de spécialité montrent que les produits de fumigation et les aérosols seraient biologiquement actifs*) [11], [12], [13]. D'où l'idée d'utiliser des produits de pyrogénation et de fumigation pour combattre le bacille de Koch.

*) Il a été reconnu que les produits ozonisés des constituants pinéniques volatils sont, tout comme ceux des acides pimariques, biologiquement inactifs ; il a été également prouvé que les produits obtenus par l'ozonisation des constituants des résines provenant de la pyrogénation et de la fumigation des résines sont eux aussi dépourvus d'activité.

bleau 3

de l'isopropylamine et spectre des acides pimariques libres

P	M	S	A	Sm	Myc. tbc.
1/2 000	1/16 000	1/64 000	1/32 000	1/16 000	1/180 000 – 1/320 000
1/2 000	1/16 000	1/64 000	1/32 000	1/ 8 000	1/320 000

Etant donné que la chaleur isomérise les acides pimariques en résultant des acides abiétiniques, nous nous sommes proposé d'obtenir par cette voie des acides abiétiniques isomérisés, afin de les contrôler biologiquement.

c) **Obtention d'acides abiétiniques par isomérisation [14] — [18]**

La résine naturelle, chauffée pendant environ une heure à 200°C, aboutit à l'isomérisation des acides pimariques par la transformation de l'acide lévopimarique en acide abiétinique (stéréo-isomère).

Le résidu obtenu après l'achèvement de la fumigation des parties volatiles *conserve, et augmente même, son activité, plus particulièrement à l'égard du Myc. tbc.* (tableau 5).

bleau 4

pimariques à isopropylamine (résines de *Picea excelsa* et de *Pinus montana*)

P	M	S	A	Sm	Myc. tbc.
1/2 000	1/32 000	1/128 000	1/32 000	1/16 000	1/180 000
1/2 000	1/32 000	1/128 000	1/16 000	1/16 000	1/320 000
1/2 000	1/ 8 000	1/ 16 000	1/ 8 000	1/ 2 000	1/ 10 000
1/2 000	1/16 000	1/128 000	1/ 8 000	1/ 8 000	1/100 000
<1/2 000	1/32 000	1/ 64 000	1/16 000	1/ 8 000	1/180 000
1/2 000	1/ 8 000	1/128 000	1/16 000	1/16 000	1/ 30 000

Ces résultats ont été confirmés par la distillation de la résine à 200°C, dans le vide. Après la distillation des fractions volatiles, il passe des fractions qui subissent, à chaud, l'isomérisation. *Ces fractions d'acides abiétiniques ont été biologiquement actives.*

Ce qui prouve une fois encore que la composante active est représentée par l'acide lévopimarique, sensible aux réactifs chimiques (acides forts, oxydation, réduction, etc.), qui chauffé s'isomérise en *acide abiétinique, actif lui aussi.* L'acide dextropimarique — l'isomère structural de ces acides — qui ne s'isomérise pas à chaud, ne réagit pas avec l'anhydride maléique. Il n'a pas d'activité antibiotique.

Ta

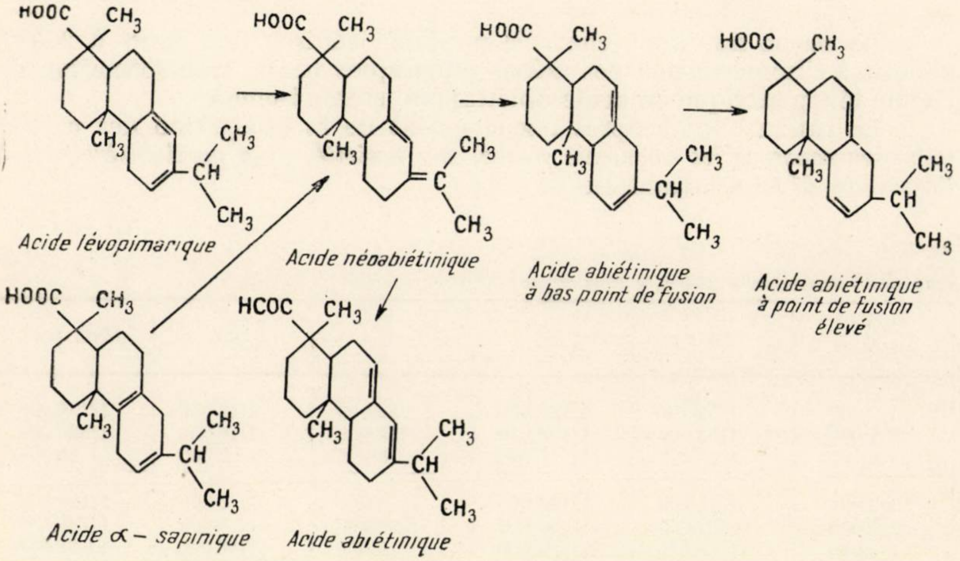
Spectre bactériostatique des produits obtenus par pyrogénation

	C	T	K	F
Résine (témoin)	1/2 000	1/4 000	1/2 000	1/2 000
Fumée recueillie dans l'alcool	1/4 000	1/2 000	1/2 000	1/2 000
Résidu (acides abiétiniques)	1/2 000	1/2 000	1/2 000	1/2 000

Selon les données de S. S. Malevskaïa [19], on n'obtient l'acide abiétinique qu'en faisant bouillir la colophane pendant une heure, à 200–240°C.

D'après Skatélov, l'isomérisation a lieu en fonction de la température et de la durée du chauffage.

Schéma de l'isomérisation des acides des résines sous l'action de la chaleur



Ta

Spectre bactériostatique des acides isomérisés

	C	T	K	F
Distillat à 200°C, témoin	< 1/1 000	<1/1 000	<1/1 000	<1/1 000
Sel organique avec isopropylamine	1/1 000	<1/1 000	1/1 000	<1/1 000
Acides isomérisés (abiétiniques)	1/1 000	1/1 000	1/1 000	1/1 000

Mais I. I. Bardyschew et W. W. Kochomskaja [20] ont trouvé que l'acide α-sapinique (p.f. = 146–148°C ; $[\alpha]_D$ = – 64,6) est formé d'un

bleau 5

et fumigation à partir de la résine de *Picea excelsa*

P	M	S	A	Sm	Myc. tbc.
1/2 000	1/64 000	1/128 000	1/ 32 000	1/16 000	1/180 000
1/2 000	1/16 000	1/ 16 000	1/128 000	1/ 8 000	1/100 000
1/2 000	1/64 000	1/128 000	1/128 000	1/16 000	1/560 000

mélange d'acides lévopimarique, palustrinique, néoabiétinique, abiétinique et dextropimarique.

A partir de la fraction distillée dans le vide à 200°C (après en avoir chassé les parties volatiles), on a préparé le sel organique avec l'isopropylamine, dont on a obtenu, au moyen de la méthode indiquée, des acides abiétiniques ayant une activité tuberculostatique de 1/560 000 (tableau 6).

Les acides abiétiniques ainsi obtenus se présentent sous la forme d'une poudre cristalline blanche fondant à 125—135°C et douée d'un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -8°,64$.

L'alcool méthylique a livré des fractions cristallisées ayant des points de fusion et des rotations spécifiques différents *) :

I. p.f. = 155 — 160°C ; $[\alpha]_D = -20{,}83$

II. p.f. = 145°C ; $[\alpha]_D = -27{,}38$

III. p.f. = 125 — 130°C ; $[\alpha]_D = -6{,}36$

IV. p.f. = 90 — 100°C ; $[\alpha]_D = +6{,}25$

Pour vérifier la stabilité des acides isomérisés — abiétiniques — on a déterminé leur activité tuberculostatique, après les avoir soumis au préalable à l'action de certains réactifs, comme dans le cas des acides pimariques non isomérisés (tableau 7).

On constate par ces données que, aussi bien l'acide acétique que l'acide chlorhydrique agissant à chaud, ne modifient pas l'activité biologique des acides abiétiniques (isomérisés) car *ils deviennent stables*.

La réduction des acides du type abiétinique, leur bromuration et leur oxydation par l'eau oxygénée ou l'ozone [9], ont conduit à des dérivés

bleau 6

(abiétiniques) de la résine de *Picea excelsa*

P	M	S	A	Sm	Myc. tbc.
< 1/1 000	1/ 32 000	1/128 000	1/16 000	1/16 000	1/100 000
1/1 000	1/ 32 000	1/256 000	1/16 000	1/16 000	1/180 000
1/2 000	1/256 000	>1/512 000	1/64 000	1/16 000	1/560 000

*) Les acides pimariques préparés par la même méthode à partir de la résine brute, n'ont pas fourni des fractions de ce genre.

Tableau 7

Stabilité, envers les réactifs, des acides abiétiniques isomérisés obtenus avec l'isopropylamine

Réactifs	Activité tuberculostatique
—	1/320 000 — 1/560 000
+ HCl 18 %, 2 heures à l'ébullition	1/560 000
+ acide acétique, 2 heures à l'ébullition	1/320 000
+ isopropylamine	1/320 000
+ brome, à froid	1/ 30 000
estérifié par du diazométhane	<1/ 10 000
condensé avec l'anhydride maléique *)	1/ 30 000

*) B. A. Arbuzov [15], L. Ruzicka, Ankersmith et B. Frank [21] ont communiqué que l'acide abiétinique peut se condenser avec l'anhydride maléique, les deux doubles liaisons se trouvant dans le même cycle.

L. Ruzicka, R. C. R. Bakon [22] ont trouvé que l'acide abiétinique et ses esters se condensent avec l'anhydride maléique par suite du retour de l'acide abiétinique à l'état d'acide lévopimarique, réaction ayant lieu à température élevée.

G. C. Harris et T. F. Sanderson [23] ont montré que l'on peut obtenir l'acide néoabiétinique à partir de l'acide abiétinique isomérisé (cf. le schéma d'isomérisation de l'acide lévopimarique en acide abiétinique).

qui présentent — au point de vue biologique — une baisse de l'activité (pour les uns complète, pour les autres partielle) (tableau 8).

Ta

Ozonisation, bromuration et

	C	T	K	F
Acides isolés du *Picea excelsa* (témoins)	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000
Acides ozonisés (*Picea excelsa*)	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000
Acides isolés du *Pinus montana* (témoins)	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000
Acides ozonisés (*Pinus montana*)	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000
Acides pimariques saturés de brome	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000
Acides pimariques soumis à la réduction				

Ta

Spectre bactériostatique des acides

	C	T	K	F
Sel de sodium des acides pimariques provenant du *Picea excelsa*	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000	<1/2 000
Acides isolés des résines de *Picea excelsa*	1/1 000	1/4 000	1/1 000	1/4 000
Sels de sodium	1/1 000	1/4 000	1/2 000	1/4 000
Acides isolés des résines de *Picea excelsa*	1/1 000	1/1 000	1/1 000	1/4 000
Sels de sodium	1/1 000	1/1 000	1/1 000	1/1 000

Toutes ces opérations se réfèrent à une modification de la zone du cycle III du système de doubles liaisons conjuguées.

La baisse de l'activité biologique, en rapport avec le système des doubles liaisons (condensation avec l'anhydride maléique) a également lieu dans le cas des acides abiétiniques isomérisés.

Les sels de sodium et de potassium, ou les sels organiques de l'isopropylamine, ne perdent pas leur activité.

d) Esters des acides du type abiétinique [24]

Pour déterminer le rôle biologique de la fonction carboxylique acide, située en la position I du premier cycle, on a préparé et examiné par des tests, différents produits d'estérification.

On a préparé, à l'aide du diazométhane, des *esters méthyliques* des substances en cause. Les produits obtenus ont une activité diminuée, moins de 1/10 000, à l'égard du *Mycobacterium tuberculosis.*

On a préparé aussi des *esters glycériques* ; leur activité est également diminuée (1/30 000).

Les esters méthyliques et glycériques ont été obtenus à partir des acides pimariques ainsi que des acides abiétiniques. Dans ce dernier cas il y a encore inactivation biologique.

bleau 8

réduction des acides pimariques

P	M	S	A	Sm	Myc. tbc.
<1/2 000	1/ 32 000	1/ 64 000	1/32 000	1/16 000	1/320 000
<1/2 000	1/ 4 000	1/ 16 000	1/ 8 000	<1/ 2 000	<1/ 10 000
<1/2 000	1/ 16 000	1/128 000	1/16 000	1/16 000	1/180 000
<1/2 000	1/ 8 000	1/ 16 000	1/ 8 000	1/ 2 000	1/ 10 000
<1/2 000	1/ 16 000	1/ 32 000	1/ 8 000	<1/ 2 000	1/ 10 000
					<1/ 10 000

bleau 9

pimariques et des sels de sodium

P	M	S	A	Sm	Myc. tbc.
<1/2 000	1/32 000	1/ 64 000	1/16 000	1/16 000	1/320 000
1/2 000	1/ 8 000	—	1/32 000	1/64 000	1/180 000
1/2 000	1/ 8 000	—	1/16 000	1/32 000	1/180 000
1/1 000	1/32 000	1/128 000	1/16 000	1/16 000	1/320 000
1/1 000	1/32 000	1/ 64 000	1/16 000	1/16 000	1/320 000

Le blocage de la fonction carboxylique aboutit à l'annihilation de l'activité tuberculostatique.

Il s'ensuit que, *à l'action biologique* — d'inhibition du développement des germes — *participe la molécule entière, avec toutes ses fonctions, celle-ci étant sensible à toute modification de sa structure.*

2. OBTENTION DE PRODUITS ACTIFS, SOLUBLES DANS L'EAU, À PARTIR DES ACIDES ABIÉTINIQUES

Les résines sont formées de composants pinéniques volatils et d'acides du type abiétinique (pimarique), acides très faibles, qui donnent difficilement des sels.

Les sels de sodium et de potassium sont solubles dans l'eau, à la différence des sels des métaux lourds.

La difficulté de l'obtention de sels solubles dans l'eau est due au fait qu'il faut ménager les acides pimariques qui sont sensibles à la chaleur et aux réactifs énergiques, sensibilité qui leur fait perdre toute activité biologique.

La saponification par le KOH N/2 alcoolique, pendant une heure à 60°C, donne des produits conservant leur activité biologique [1].

Les données obtenues en partant de la résine, comme matière première, ont été confirmées par les résultats fournis par les acides pimariques isolés à l'aide de l'isopropylamine et hydrolysés par l'acide borique à 4%. Ces acides actifs, transformés en sels alcalins, ont été soumis à des tests à l'égard des germes banaux et du Myc. tbc. (tableau 9).

On ne constate aucune différence entre l'activité biologique des sels et celle des acides leur ayant donné naissance. Les sels de sodium sont solubles dans l'eau, ce qui permet d'augmenter la possibilité d'administration dans les essais *in vivo.*

La toxicité des sels de sodium obtenus avec des acides provenant de la résine du *Picea excelsa* est $DL_{50} = 3$ g/kg corps.

3. ACTION TUBERCULOSTATIQUE ET TUBERCULICIDE DES PRODUITS EXTRAITS DES RÉSINES ET LEUR ACTION SUR LA RESPIRATION MICROBIENNE

Partant de l'idée que l'hydrazide de l'acide isonicotinique ainsi que la streptomycine — substances à grande activité tuberculostatique et à activité tuberculicide très réduite — mènent à l'adaptation du bacille tuberculeux à leur égard, — on a étudié dans le présent travail le rapport entre les activités tuberculicide et tuberculostatique (tableau 10), ainsi que le rapport entre l'activité tuberculicide et l'activité respiratoire du *Mycobacterium tuberculosis* H. Ratti, en présence des résines de conifères et des acides du type abiétinique *) (tableau 11).

---

*) La respiration du *Mycobacterium tuberculosis* H. Ratti, en présence des produits extraits des résines, a été déterminée par la méthode de Warburg.

Tableau 10

Valeurs tuberculostatiques et tuberculicides de différentes résines de conifères

	Tuberculostatique	Tuberculicide
Pinus montana	1/560 000	1/100 000
,, ,,	1/320 000	1/100 000
,, ,,	1/180 000	1/180 000
,, ,,	1/100 000	1/100 000
Abies alba	1/100 000	1/ 30 000
,, ,,	1/100 000	1/ 10 000
,, ,,	1/100 000	1/ 30 000
Pseudotsuga taxifolia	1/560 000	1/100 000
,, ,,	1/320 000	1/100 000
Picea polita	1/560 000	1/560 000
Picea excelsa	1/560 000	1/560 000
,, ,,	1/560 000	1/320 000
,, ,,	1/320 000	1/100 000
,, ,,	1/180 000	1/180 000
,, ,,	1/320 000	1/180 000
Fumigation (dans l'alcool)	1/320 000	1/100 000
Résidu dans l'alcool (acides abiétiniques)	1/560 000	1/320 000
Témoin (résine brute)	1/180 000	1/100 000

On a trouvé des valeurs d'inhibition respiratoire totale pour 100 γ dans le cas de la majorité des produits (résines purifiées, sels organiques obtenus avec l'isopropylamine et acides du type abiétinique) tirés du *Picea excelsa*, du *Picea polita*, du *Pseudotsuga taxifolia* et du *Pinus montana*.

L'inhibition de la respiration des germes par les substances extraites des résines provenant des espèces figurant dans le tableau 11, associée aux autres valeurs (bactériostase, bactéricidie) représente des indications qui justifient l'étude de l'inhibition de la résistance microbienne à l'égard des antibiotiques, en présence des produits actifs mentionnés [20].

CONCLUSIONS

Des résultats obtenus dans la partie expérimentale du présent travail se détachent les faits suivants :

1) On a isolé, dans leur ensemble, les acides du type abiétinique ayant fait preuve d'une activité biologique.

Les contradictions, trouvées dans la littérature de spécialité, relatives à l'action bactériostatique des résines, ont pu être élucidées grâce à de nombreux tests biologiques, et on a établi l'ordre de grandeur de l'action bactériostatique sur un spectre assez étendu.

Cet ordre de grandeur est, en général, diminué à l'égard des germes Gram négatifs (sous 1/2 000), plus forte pour les germes Gram positifs (1/10 000—1/128 000), mais il présente pour le B.K. une valeur plus élevée (1/320 000—1/1 000 000).

Tableau 11

Activité tuberculostatique et tuberculicide des résines de conifères, des acides du type abiétinique et de leurs sels organiques, et respiration du Myc. tbc. en présence de ces produits

	Activité tuberculostatique	Activité tuberculicide	Respiration microbienne (Myc. tbc.) *)
Picea excelsa la résine	1/320 000 1/320 000 1/180 000	1/180 000 1/320 000 1/180 000	10γ = — 7,70 40 = — 42,0 100 = — 76,63 400 = — 76
Picea excelsa l'amine isopropylique	1/560 000 1/180 000 1/320 000	1/180 000 1/180 000	10γ = — 21 40 = — 51 100 = — 100 400 = — 100
Picea excelsa l'acide	1/320 000 1/560 000 1/320 000 1/180 000	1/560 000 1/320 000 1/180 000	10γ = + 6 40 = — 60 100 = — 100 400 = — 100
Picea polita	1/320 000 1/320 000 1/320 000	1/320 000 1/180 000	10γ = + 20 40 = — 13 100 = — 51 400 = — 55
Picea polita l'amine isopropylique	1/560 000 1/180 000	1/180 000 1/180 000	—
Picea polita l'acide	1/320 000 1/560 000	1/180 000	—
Pseudotsuga taxifolia la résine	1/560 000 1/180 000	1/180 000 1/100 000	10γ = + 29,4 40 = — 23 100 = — 100 400 = — 100
Pseudotsuga taxifolia l'amine isopropylique	1/320 000	1/100 000	10γ = + 12,3 40 = — 60 100 = — 100 400 = — 100
Pinus montana	1/180 000 1/320 000	1/180 000 1/180 000	10γ = — 9,5 40 = — 28,3 100 = — 75,5 400 = — 70,0
Pinus montana l'amine isopropylique	1/180 000	1/100 000	10γ = + 4 40 = — 51 100 = — 100 400 = — 100

*) Les données concernant l'inhibition de la respiration du Myc. tbc. sont exprimées en pourcentages par rapport au témoin, avec des valeurs négatives d'inhibition, et positives de stimulation de la respiration microbienne.

Les modifications de l'intensité respiratoire du Myc. tbc. en présence du HIN et du PAS (1 000 γ/ml) ont revêtu les valeurs suivantes : streptomycine = — 30% ; HIN = — 22% ; PAS = + 2% [25].

Les valeurs varient en rapport avec la saison de la récolte.

Partant de l'idée que dans la nature les résines s'oxydent et se polymérisent, on a reproduit au laboratoire leur oxydation et leur polymérisation, en conservant ces résines assez longtemps (plus d'un an) ou en les soumettant à une action chimique d'oxydation et de polymérisation.

La polymérisation ne rend pas les substances inactives si elle n'est pas trop avancée. Une polymérisation poussée et surtout une oxydation conduisent sûrement à une grande diminution de l'activité bactériostatique.

L'ozonisation des résines, comme telles, et de leurs composants aboutit à une perte marquée de leur activité biologique.

L'isomérisation à chaud conserve aux acides abiétiniques formés leur activité biologique et les rend même plus actifs.

Les produits de fumigation et de distillation des résines à 200°C sont plus actifs ou au moins aussi actifs que la résine dont ils proviennent. La confirmation des données a été obtenue par la distillation des résines dans le vide, à 200°C, et il a été prouvé que les acides abiétiniques formés par isomérisation sont actifs et stables. Ce fait confirme aussi l'activité de l'acide lévopimarique à l'état natif.

Les données chimiques, associées aux données biologiques, ont permis de constater que l'ensemble de la molécule phénanthrénique, avec toutes ses fonctions organiques, se trouve à la base de son activité biologique.

La réduction, la bromuration, l'oxydation, l'ozonisation, l'isomérisation par les acides minéraux et à chaud, les « synthèses diène » avec l'anhydride maléique, les quinones, etc., opérations qui modifient le système des doubles liaisons conjuguées du cycle phénanthrénique III, rendent les substances biologiquement inactives. La participation des doubles liaisons conjuguées à l'obtention de l'activité biologique est indispensable, soit à l'état lévopimarique (I), à doubles liaisons dans les positions 6—7 et 8—14, soit comme acide abiétinique isomérisé II, à doubles liaisons dans les positions 7—8 et 9—14.

La participation de la fonction acide (carboxylique), située dans la position 1 du premier cycle, est également nécessaire car par leur estérification (esters méthyliques, glycériques, etc.) les substances perdent une partie de leur activité biologique, tandis que la formation de sels (de sodium, de potassium ou organiques avec isopropylamine) laisse subsister cette activité.

2) On a obtenu des sels de sodium avec les acides isolés des résines, sels qui conservent leur activité antibiotique. Leurs solutions aqueuses représentent une forme plus indiquée pour des essais sur l'animal.

3) L'action bactéricide proche de l'action bactériostatique, la toxicité réduite et l'inhibition totale de la respiration du bacille tuberculeux en présence de faibles doses de produits actifs (100 γ/cm^3), ouvrent la voie à des recherches visant l'inhibition du développement de la résistance microbienne à la thérapeutique chimique, en utilisant les substances mentionnées qui sont douées d'une activité tuberculicide voisine de l'activité tuberculostatique.

Collectif de chimiothérapie de l'Académie de la R.P.R.,
Bucarest

BIBLIOGRAPHIE

1. S. OERIU, V. MOGA, L. BERTESCU, B. MIRCEA, H. BENESCH, M. CRĂCEA, N. CARP, M. TIGHECIU, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **6**, *2*, 263—276 (1958).
2. M. ROLLE, M. HAUSMANN, Münchener Med. Wschr., 1101—1106 (1951).
3. R. GUST, R. WITZENHAUSEN, Arch. Hyg., **136**, 487 (1952); **137**, 174 (1953).
4. H. SIMETSBERGER, Naturwiss. Ber., *4*, 193—205 (1954).
5. B. SCHMIDT, Z. Hyg., 138—180 (1953).
6. А. Ф. КОМШИЛОВ, Изв. АН СССР, Москва-Ленинград, 1955.
7. С. С. МАЛЕВСКАЯ, С. Д. ХАРАД. Журн. Прикл. Хим., **22**, *2*, 153 (1950).
8. И. И. БАРДИШЕВ, А. Г. СОКОЛОВ, А. И. ЧЕРНЯЕВА, Журн. Прикл. Хим., *4*, 609 (1958).
9. L. RUZICKA, G. GRAAFF, M. GOLDBERG, B. FRANK, Helv. Chem. Acta, **15**, 915 (1932).
10. G. C. HARRIS, T. F. SANDERSON, J. Chem. Soc., **70**, 334, 339, 2079, 2081 (1948).
11. W. TEUTSCH, Münchener Med. Wschr., 1755 (1956).
12. M. ALDEA, O. BONCIU, M. FOTINO, A. M. PETRESCU, Centrul de cercetări ştiinţifice D.D.D., **3** (1955).
13. E. MEES, Saarländ. Ärzteblatt, *3* (1951).
14. С.С. МАЛЕВСКАЯ, Лесохим пром. *6*, 45 (1939); *10*, *20* (1939); *7*, 35 (1940); Журн. Прикл. Хим., *13*, 1085 (1940).
15. Б. А. АРБУЗОВ, Докл. АН СССР, Новая серия, *30*, 718 (1941).
16. L. RUZICKA, B. FRANK, Helv. Chem. Acta, **15**, 1289 (1932).
17. L. RUZICKA, R. BACON, R. LUNES, H. ROSE, Helv. Chem. Acta, **21**, 583 (1938).
18. T. HASSELSTROM, M. TAYLOR, J. Chem. Soc., **57**, 2118 (1935).
19. С. С. МАЛЕВСКАЯ, Лесохим. пром.,*6*, 45 (1939).
20. I. I. BARDYSCHEW, W. W. KOCHOMSKAJA, C. 13, 4164 (1959).
21. L. RUZICKA, ANKERSMITH, B. FRANK, Helv. Chim. Acta, **15**, 1289 (1932).
22. L. RUZICKA, R. C. R. BAKON, Helv. Chem. Acta, **21**, 583 (1938).
23. G. C. HARRIS, T. F. SANDERSON, J. Am. Chem. Soc., **70**, 334 (1948).
24. L. RUZICKA, L. STERNBACH, Helv. Chem. Acta, **21**, 565 (1938).
25. S. OERIU, A. GHEORGHE, M. TIGHECIU, O. ARVĂTESCU, R. SCHWARTZ, H. BENESCH, Studii şi cercetări de biochimie, Acad. R.P.R., **2**, *1* (1959).

QUANTITATIVE DETERMINATION OF TIN THROUGH THE CHROMATOGRAPHIC METHOD ON PAPER AND ON A CELLULOSE COLUMN *)

BY

S. FIŞEL, H. FRANCHEVICI and GH. BĂLAN

Numerous methods are mentioned in the literature for the qualitative separation of tin through the chromatographic method on paper [1], [2]. With respect to the quantitative determination of tin through this method, the paper of Kolier and Ribaude [3] can be mentioned, who, after developing with 3N butanol—HCl, disaggregate the stains on the paper by means of a mixture of sulphuric acid and nitric acid, and then determine polarographically the metal in the presence of ammonium chloride and perchloric acid.

In view of elaborating certain methods for the chromatographic analysis of bronzes, the authors proposed to investigate the possibility to determine tin quantitatively in the presence of copper, using the chromatographic method on paper for separation, and direct photometry on paper for determination. This method offers a series of advantages, amongst which the fact that the operation of disaggregation of paper is eliminated, and it can be executed in series.

The authors have also investigated the possibility of separating and determining tin in the presence of copper, on a cellulose column.

EXPERIMENTAL PART

Chromatography on paper

Preparation of standard and analysing solutions. 0.5 g a.p. tin are dissolved by heating over a hot water bath, in 10 ml concentrated HCl, the solution is cooled and introduced in a graduated flask of 50 ml, 0.5 g

---

*) Paper read on September 30, 1960 at the sitting of the Iaşi branch of the Academy of the Rumanian People's Republic.

of hydrochlorate of hydroxylamine are added and it is brought to the mark with bidistilled water. The same procedure is used to obtain the copper solution.

Paper. Whatman No. 1 paper was used.

Stainings. The tests made showed that in the authors' working conditions the best results can be obtained by depositing on paper the analysing solution in the shape of stripes. Therefore, on strips of paper of 240/35 mm, at a distance of 30 mm from one of the ends, six drops of solution of 1 µl each were deposited next to each other with a "Chropa' micropipette, on the width of the paper. Better results were obtained when the solution was deposited on the paper in the shape of uniform stripes, by means of an apparatus built on this purpose, the principle of which is based on the synchronization of a micropipette which deposits the liquid during the motion of a stand on which the paper is fixed.

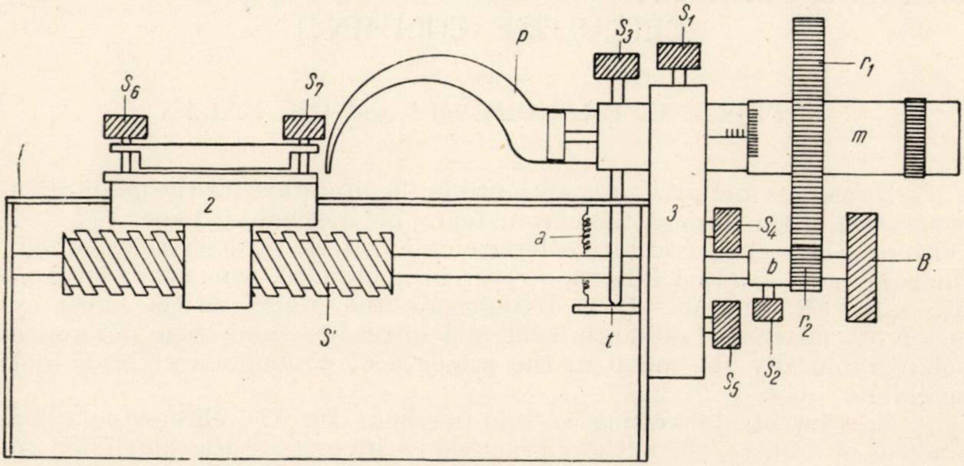


Fig. 1

In figure 1 the basic scheme of this apparatus is shown. It consists of three main parts : a frame in the shape of a parallelepipedic box of stainless steel (1), the device for fixing and moving the paper (2) and the fixing and operating device of the micropipette (3). A "Chropa" micropipette consisting of a glass tube and piston (p) and the micrometric device (m) which controls the piston fixed by the screw (s_1) to the device (3). The connection between the device fixing the paper (2) and the micrometer (m), is achieved by means of the four-threaded screw (S), and of the cogwheels (r_1 and r_2). The cogwheel (r_1) is fixed on the micrometer (m), and the cogwheel (r_2) is free on the axis of the screw (S), and it can, if necessary, be fixed by means of the screw (s_2) found on the bush (b), to which the wheel (r_1) is solidary.

The tangency of the tip of the pipette to the paper is achieved by the adjusting mechanism composed of the screw (s_3), the spiral spring (a)

and the stem solidary to the frame (t). By eans of the screw (s_3), the whole device (3), together with the pipette, can be moved upwards and downwards. During this motion, the cogwheels (r_1) and (r_2) do not ungear, since the device (3) moves along a curve so chosen, that the distance between the axis of the screw (S) and that of the micrometer (m), should remain constant. When the tangency of the pipette tip to the paper was achieved, the device (3) is blocked on the frame by means of the screws (s_4) and (s_5).

In order to set into operation the device, the paper on which the solution to be analysed will be deposited is fixed on the device (2) by means of the screws (s_6) and (s_7), the cogwheel (r_2) is made fast on the axis of the screw (S), and the axis of the screw (S) is turned to the right by means of the knob (B). Thus, the fixing device of the paper (2) will advance towards the right on two slide tracks, being synchronized by means of the cogwheels (r_1) and (r_2) with the micropipette (m), which meanwhile deposits by evacuation the solution to be analysed, in the shape of a uniform stripe. At the end of the run, the screw (s_2) is loosened, in order that the cogwheel (r_2) should become free on the axis. The knob (B) is then turned to the left, and the device (2) is brought back to the initial position. During this time the pipette will not evacuate liquid. The cogwheel (r_2) is again made fast to the axis, and, if necessary, a new depositing begins.

In order to dry the samples deposited on the paper, a 25 W electric lamp set up under the paper-fixing device (2), inside the frame (1), and a hot air current directed over the paper are used either concomitantly or according to need.

By changing the ratio of the cogwheels (r_1) and (r_2), variable quantities of liquid can be deposited on papers of various size.

Solvent. For developing (5 hours, at room temperature), the ascending technique was used, employing as a solvent butanol saturated with N HCl, as indicated by Lederer and Lederer [4].

Quantitative determination. After the chromatogram was dried two hours in air, it is uniformly sprayed on both sides, with a freshly prepared and filtered 1 per cent diphenylcarbazone solution in ethylic alcohol. On the strips of paper there immediately appear stripes of a red-violet colour, which, after drying, become violet on a yellowish background.

In the first series of tests, the stains sprayed with diphenylcarbazone were extracted from the paper with acetone and determined colorimetrically. 10 per cent errors were obtained, which do not justify, in this case, the use of the elution technique.

In another series of tests, the chromatograms sprayed with diphenylcarbazone, according to the above technique, were first dipped for 1 minute in a mixture of α — bromnaphtalene and paraffin oil (1 : 5 v/v) and then were left to drain for an hour. The coloured stripes were cut out so as to leave on both sides of the stain one centimetre of paper, then they were examined quantitatively by means of the M.G.F. (German D.R.) densitometer, provided with a sodium lamp and with an automatic device for recording the curves on photographic paper sensitive to ultra-

violet light. By measuring the surface of the curves by means of a planimeter, one obtains data regarding the quantity of tin contained by the sample to be analysed, in comparison with the standard. The results are not reproducible and therefore at each determination three strips of paper of equal dimensions containing standards of 10, 20 and 30 μg tin are put in the same chromatographic chamber, next to the sample to be analysed. The standards are obtained by dilution with bidistilled water of the sample, prepared according to the above procedure.

The calibration curves obtained in the experimental conditions used by the authors (fig. 2) are valid only in a limited range, between 10 and 50 μg tin.

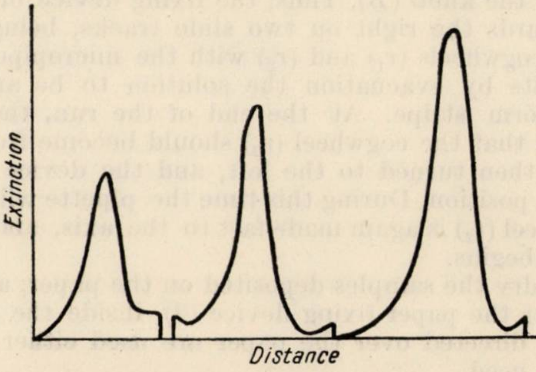


Fig. 2

In table 1 are registered certain results obtained when determining tin (previously separated from the copper by developing with butanol

Table 1

Quantity of tin deposited on the paper μg	Quantity of copper deposited on the paper together with Sn μg	Quantity of tin recovered μg	Percentage of tin recovered %	Error %
12	6	12·3	102·5	+2·5
12	12	12·0	100	0
12	48	11.6	96·6	−3·4
24	12	23	95·8	−4·2
24	24	23·2	96·6	−3·4
24	60	24·8	103·3	+3·3
36	36	34·8	96·6	−3·4
36	100	34·4	95·5	−4·5
48	36	46·0	95·8	−4·2
48	100	45·8	95·4	−4·6

saturated with N HCl), by estimating the colour density on the paper, by means of the M.G.F. densitometer.

Chromatography on a cellulose column

A 200 mm long glass column was used, having an inner diameter of 15 mm, hydrophobized inside with a thin silicone oil film. The column was filled with 25 ml butanol saturated with N HCl and then 4 g Schleicher & Schüll No. 123 cellulose powder were added, stirring continuously. The excess of solvent was removed by draining and then the column was washed with 10 more ml butanol saturated with N HCl. The solution to be anlysed, containing the tin and copper mixture (1 per cent solution in 2N HCl) was then introduced and the column was left to rest till the solution was entirely absorbed by the cellulose powder.

The tin was eluted with 25 ml butanol saturated with N HCl, 1 or 2 ml fractions being gathered. Generally, the fraction comprised between 5 and 20 ml, contains the whole quantity of tin. The last fractions (20—25 ml) were then examined qualitatively in order to detect the presence of tin. To this end, a drop of the fraction investigated is deposited on the paper, it is dried and sprayed with a 1 per cent solution of diphenylcarbazone in ethylic alcohol.

The copper in the column is then completely eluted with 30 ml of a butanol concentrated — HCl mixture (1 : 1 *v*/*v*).

The fractions, which contain tin, were evaporated on a water bath till dry, dissolved in HCl and submitted to the quantitative determination by titration with IO_3K or with methylorange, according to the indications given by Korenman [5]. In table 2 the results obtained at the quantitative determination of tin separated from copper by elution from a cellulose column are shown.

Table 2

Quantity of tin in the sample to be analysed mg	Quantity of copper present in the sample mg	Quantity of tin recovered by elution mg		Quantity of recovered tin %		Error %	
		Titration with IO_3K	Titration with methylorange	Titration with IO_3K	Titration with methylorange	Titration with IO_3K	Titration with methylorange
0·2	1·8	0·194	0·196	97	98	−3·0	−2·0
0·4	1·6	0·386	0·392	96·5	98	−3·5	−2·0
0·6	1·4	0·616	0·590	102·6	98·3	+2·6	−1·7
0·8	1·2	0·826	0·792	103·2	99	+3·2	−1·0
1·0	1·0	1·000	1·016	100	101·6	0·0	+1·6
1·2	0·8	1·160	1·172	96·6	97·6	−3·4	−2·4
1·4	0·6	1·370	1·374	97·8	98·1	−2·2	−1·9
1·6	0·4	1·646	1·610	102·8	100·6	+2·8	+0·6
1·8	0·2	1·780	1·820	98·8	101·1	−1·2	+1·1
2·0	2·0	2·064	1·996	103·2	99.8	+3·2	−0·2

CONCLUSIONS

1. A chromatographic method on paper was elaborated for the separation and quantitative determination of tin in the presence of copper, by photometric estimation of the optic density, directly on the paper. The range of application of the method is of 10—50 μg tin, with a maximum error of ± 4.5 per cent.

2. A chromatographic method on a cellulose column was elaborated for the separation and determination of tin, in the presence of copper, between 0,2 mg and 2 mg tin, with a maximum error of ±3.5 per cent.

3. An apparatus was built based on the synchronization of a micropipette with the fixing support of the paper, for depositing the solutions to be analysed, in the shape of transverse stripes on the paper.

REFERENCES

1. F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE, *Chromatographic methods of inorganic analysis*, Butterworths Scientific Pubiications, London, 1953, 74, 80, 84, 85, 86, 88, 91, 94, 101, 107.
2. E. BLASIUS, *Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, 1958, p. 252, 255, 268, 270, 278.
3. I. KOLIER, C. RIBAUDE, Anal. Chem., **26**, 1546 (1954); Chem. Abstr., **49**, 2250 (1955).
4. E. LEDERER, M. LEDERER, *Chromatography*, 2nd. ed., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1957, p. 486.
5. I. M. KORENMAN, *Microanaliza chimică cantitativă*, Rumanian translation from Russian, Ed. tehnică, Bucharest, 1951, p. 228, 244.

1883

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CHIMIE

J. HEYROVSKI, J. KŮTA, **Tratat de polarografie** (Traité de polarographie), 327 p., 14,10 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 93 p., 3,65 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 339 p., 16 lei.

PHYSIQUE

ZOLTAN GÁBOS, **Bazele fizicii moderne. Termodinamica fenomenologică** (Les fondements de la physique moderne. Thermodynamique phénoménologique), 319 p., 13,10 lei.

EDMOND NICOLAU, **Propagarea undelor electromagnetice**, vol. I. **Proprietăţile generale ale undelor electromagnetice** (Propagation des ondes électromagnétiques, Ier vol. Propriétés générales des ondes électromagnétiques), 372 p., 13 lei.

FRÉDÉRIC JOLIOT-CURIE, **Opere alese** (Œuvres choisies), 320 p. + 4 pl., 27,40 lei.

L. DOBRESCU, **Tehnica reactoarelor nucleare** (Technique des réacteurs nucléaires), 549 p. + 9 pl., 28,40 lei.

SCIENCES TECHNIQUES

C. I. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice** (Automatisation et télémécanique des systèmes énergétiques), Ier vol., 787 p. + 15 pl., 52,50 lei ; IIe vol., 576 p. + 50 pl., 35,70 lei.

* * * **Probleme de automatizare. A doua consfătuire asupra automatizărilor industriale din R.P.R.** (5—8 iunie 1957), (Problèmes d'automatisation. Deuxième conférence sur les automatisations industrielles dans la République Populaire Roumaine (5—8 juin 1957)), 345 p. + 3 pl., 15 lei.

AL. MARINESCU, **Teoria elicopterului** (Théorie de l'hélicoptère), 268 p., 12,60 lei.

P. DIMO, E. ARIE, F. MANEA. S. IONESCU et P. NICOLAU, **Tratarea neutrului reţelelor de înaltă tensiune pentru evitarea supratensiunilor prelungite** (Traitement du fil neutre dans les réseaux à haute tension afin d'éviter les surtensions prolongées), 219 p. +1 pl., 9,85 lei.

MIRCEA SOARE, **Aplicarea ecuaţiilor cu diferenţe finite la calculul plăcilor curbe subţiri** (Application des équations aux différences finies au calcul des coques), 403 p. + 7 pl., 18,40 lei broché, 29,50 lei relié.

A. NECŞULEA, **Bazele acusticii clădirilor** (Fondements de l'acoustique des bâtiments), 160 p., 7,75 lei.

M. GRUMĂZESCU, **Măsurători acustice în construcţii** (Mesures acoustiques dans les constructions), 161 p. + 1 pl., 8,80 lei.

N. WEGENER, **Elemente de proiectare acustică în construcţii** (Eléments servant aux projets acoustiques dans les constructions), 175 p. + 6 pl., 9,85 lei.

REVUE DE CHIMIE
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
JOURNAL OF CHEMISTRY
ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE

Cette publication a paru jusqu'à cette date comme suit :

tome I, 1956 :	Nº 1	édition en langue russe.	6,70 lei
		édition en d'autres langues étrangères	5,85 lei
	Nº 2	édition franco-anglo-allemande. . .	6,35 lei
tome II, 1957 :	Nº 1	. . . .	7,25 lei
	Nº 2	. . . .	7,75 lei
tome III, 1958 :	Nº 1	. . . .	7,05 lei
	Nº 2	. . . .	4,15 lei
tome IV, 1959 :	Nº 1	. . . .	5,90 lei
	Nº 2	. . . .	6,20 lei
tome V, 1960 :	Nº 1	. . . .	7,85 lei
	Nº 2	. . . .	

Les commandes faites en Roumanie seront adressées soit directement, soit par la poste, à la

LIBRĂRIA ACADEMIEI R.P.R.

27, Calea Victoriei, Bucureşti

Pour toute commande faite à l'étranger (fascicules ou abonnements) s'adresser à

CARTIMEX

Boîte postale	Почтовый ящик	P.O.B.	Postfach
134 — 135	134 — 135	134 — 135	134 — 135
Bucarest	Бухарест	Bucharest	Bukarest
Roumanie	Румыния	Rumania	Rumänien

ou bien à ses représentants de l'étranger.

Lei 8,45

L. P. 2. 559

F 1103

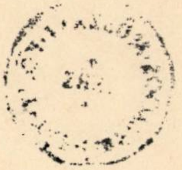
KAT

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Revue de chimie

tome VI, 1961, n° 2

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE



ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ORSZÁGOS · MŰSZAKI · KÖNYVTÁR · 1883

REVUE DE CHIMIE

TOME VI

1961

N° 2

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

COMITÉ DE RÉDACTION

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine, *rédacteur en chef*; I. G. MURGULESCU, R. RIPAN, membres de l'Académie de la République Populaire Roumaine; E. ANGELESCU, CR. SIMIONESCU, CORIOLAN DRĂGULESCU, I. MATEI, C. MACAROVICI, D. ISĂCESCU, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

R E V U E D E C H I M I E
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
JOURNAL OF CHEMISTRY
ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE

SOMMAIRE
СОДЕРЖАНИЕ
CONTENTS
INHALT

Tome VI, No 2 — 1961

	Page
LAURA MĂNDĂŞESCU, L. STOICESCU-CRIVĂŢ et I. GABE, La réactivité du groupe méthyle des hétérocycles. III. Colorants cyaniniques dérivés de la 2-méthylbenzodiazine	185
ION C. POPESCU und AGLAIA CRĂCIUN, Die Reduktion der Ionen Tl^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} in $H_3BO_3 + Na_2B_4O_7$-Pufferlösungen	199
ЛИА АРНЕТ и ДИТА КОТАРИУ, Распад крахмала и казеина в присутствии желчной слизи	215
E. RUCKENSTEIN, On the mechanism of mass transfer between a continuous phase and another one dispersed in it. I. Interfacial resistance	221
К. СИМИОНЕСКУ, Е. КАЛИСТРУ и НАТАЛИЯ СИМИОНЕСКУ, Исследование некоторых химических превращений во время развития опухолей, вызванных *Bacterium tumefaciens*	235
ILEANA NECŞOIU and C. D. NENITZESCU, Chromic acid oxidations. Mechanism of oxidation of 1,2-diphenylethane and 1,2-diphenylpropane	245
ИЛЯНА НЕКШОЙУ и К. Д. НЕНИЦЕСКУ, Перегруппировка фенилинданов под действием хлористого алюминия	259
A. T. BALABAN and C. D. NENITZESCU, Investigations in the class of pyrylium salts	269
A. T. BALABAN, G. MATEESCU and C. D. NENITZESCU, Pyrylium salts obtained by diacylation of olefins. Part VI. Acetylation of benzyl-ketones	295
NICOLAE MARTALOGU and DANA MUMUIANU, A dimer of cyclobutadiene evidenced through mass spectrometry	303
Е. АНДЖЕЛЕСКУ, А. НИКУЛЕСКУ и Э. БЭРБУЛЕСКУ, Исследования в области поверхностно-активных катионных веществ. 1. Синтез и растворимость в воде некоторых солей цетил-пиколиния	309
I. G. MURGULESCU et LETIŢIA MARTA, Tension de vapeur et activité thermodynamique des mélanges de sels fondus : système $PbBr_2 + KBr$	317
П. СПАКУ, К. ГЕОРГИУ и Л. ЗУБОВ, К вопросу о химии осмия	323
D. CISMARU et G. D. CISMARU, Effet du champ électrique sur l'oxydation du magnésium aux températures élevées	343
J. REICHEL und A. BALINT, Farbstoffsynthesen in der 1,4-Benzochinonreihe. IV. Über die Arylaminierung des Chloranils mit 2,5-Aminonaphtol-7-sulfonsäure, sowie über sich davon ableitende Dioxazin- und Dithiazinfarbstoffe und deren Azoderivate. Zusammenfassende Mitteilung	349
К. БОДЯ и М. ФЛОРЕСКУ, Превращение β-каротина в изокриптоксантин и изозеаксантин, под влиянием тетрауксуснокислого свинца	359

RÉDACTION: BUCAREST, 125, CALEA VICTORIEI

LA RÉACTIVITÉ DU GROUPE MÉTHYLE DES HÉTÉROCYCLES

III. COLORANTS CYANINIQUES DÉRIVÉS DE LA 2-MÉTHYLBENZODIAZINE

PAR

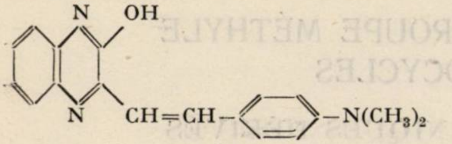
LAURA MĂNDĂȘESCU, L. STOICESCU-CRIVĂȚ et I. GABE

La préparation des colorants cyaniniques à partir de bases hétérocycliques contenant des groupes méthyle actifs, ou de leurs sels quaternaires, est connue depuis longtemps. Les systèmes hétérogènes les plus étudiés sont la quinoline, le benzothiazol, l'oxazol et l'imidazol. Dans la série des benzodiazines, on connaît moins de travaux, à savoir ceux de A. H. Cook [1], relatifs à la quinoxaline, et de F. M. Hamer et I. M. Heilbron [2] qui ont étudié la quinazoline.

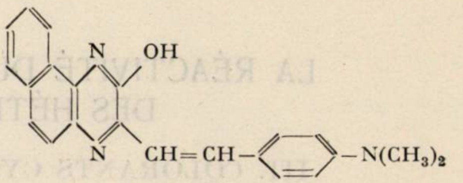
Le point de départ de nos recherches a été l'étude de la réactivité du groupe méthyle de la 2-méthylquinoxalone et de la 2-méthylquinazolone. Le groupe méthyle de ces composés s'est montré actif dans la réaction de King [3], qui a facilement fourni des sels de pyridinium, dont nous avons obtenu les aldéhydes hétérocycliques correspondantes, par l'intermédiaire des nitrones. En outre, nous avons mis en évidence la réactivité du groupe méthyle des 2-méthylbenzodiazines, par condensation avec une série d'aldéhydes aromatiques et aliphatiques, ce qui nous a permis d'obtenir des dérivés éthyléniques bisubstitués [4].

Cette fois, nous nous sommes proposé d'étudier la condensation des 2-méthyl-3-hydroxy-quinoxaline, -benzoquinoxaline et 2-méthyl-4-hydroxy-quinazoline, ainsi que des sels quaternaires correspondants, avec les aldéhydes *p*-diméthylaminobenzoïque et *p*-diméthylaminocinnamique, afin d'obtenir des colorants du type cyaninique. L'étude des cyanines est intéressante au point de vue de leur possibilité d'application comme sensibilisateurs photographiques, ainsi qu'à l'interprétation des relations existant entre la couleur et la structure de ces colorants. La condensation

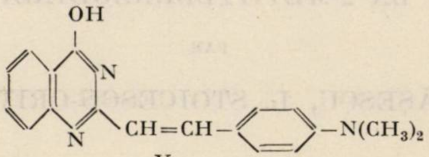
des 2-méthylbenzodiazines, étudiées par nous, avec les aldéhydes *p*-diméthylaminobenzoïque et cinnamique, a lieu plus difficilement qu'avec d'autres aldéhydes et exige un chauffage de plusieurs heures dans l'anhydride acétique. Les rendements sont petits. Nous avons obtenu des dérivés styriliques cristallins de couleur jaune (V), orangée (I) et jaune foncé (III). Les produits de la réaction avec l'aldéhyde *p*-diméthylaminocinnamique n'ont même pas pu être isolés. Il fallait s'y attendre étant donné la réactivité réduite du groupe carbonylique de ces aldéhydes [5].



I



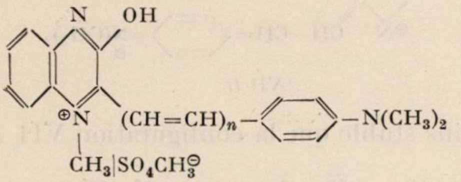
III



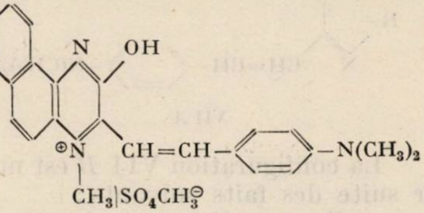
V

A. Kaufmann et L. Vallette [6] ont montré que les sels quaternaires de la 2-méthylpyridine et -quinoline réagissent plus rapidement et dans des conditions moins énergiques que les amines tertiaires correspondantes. Par conséquent, la réactivité du groupe méthyle des systèmes hétérocycliques est exaltée si l'on transforme les bases en sels quaternaires, propriété qui a été utilisée pour la synthèse des cyanines. Dans ce but, nous avons transformé les bases diaziniques en sels quaternaires. Cette opération a été faite, pour la 2-méthyl-4-hydroxy-quinazoline, avec de l'iodure de méthyle, en tube scellé chauffé à 110°C, et avec la 2-méthyl-3-hydroxy-quinoxaline et la -benzoquinoxaline en utilisant le sulfate diméthylique. L'addition des esters alcoylés a lieu à l'atome d'azote situé en la position 1 du noyau diazinique, qui possède des propriétés basiques plus prononcées que l'atome d'azote qui se trouve en position 3, respectivement 4 [7]. Les sels quaternaires benzodiaziniques ont pu être isolés, purifiés et analysés, mais pour la préparation des cyanines, il n'est pas nécessaire de les isoler du milieu de réaction. L'iodométhylate de la 2-méthyl-4-hydroxy-quinazoline réagit facilement dans l'anhydride acétique avec les aldéhydes *p*-diméthylaminobenzoïque et cinnamique, en donnant des produits rouges et bruns (VI *a* et VI *b*). Dans la série des quinoxalones, la condensation des sels quaternaires avec les aldéhydes ci-dessus a lieu rapidement, dans des conditions expérimentales différentes, avec formation de diméthine —

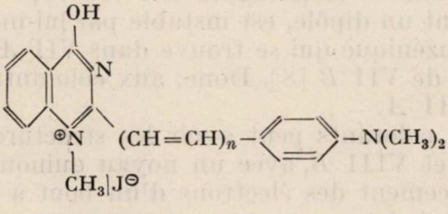
et de tétraméthine-cyanines, colorées en vert de différentes nuances (II *a*, II *b* et IV).



II *a*) $n=1$ *b*) $n=2$



IV



VI *a*) $n=1$ *b*) $n=2$

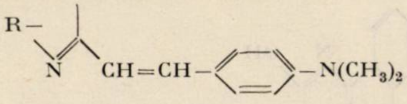
Les bases 2-(*p*-diméthylaminostyryl)-3-hydroxy-quinoxaline (I), 2-(*p*-diméthyl aminostyryl)-3-hydroxy-benzoquinoxaline (III) et 4-hydroxy-quinazoline (V) sont solubles dans les dissolvants basiques ou neutres, en développant des colorations allant du jaune à l'orangé, tandis que les solutions des sels quaternaires correspondants (II, IV et VI) sont beaucoup plus foncées : bleu-violet pour la quinoxalone et rouges pour la quinazolone. Les produits similaires, des séries de la quinoline, du benzothiazol et de l'indol présentent également un halochromisme lorsqu'ils sont traités par des acides ou des produits halogénés alcoylés [8]. Pour étudier ce phénomène, nous avons examiné les spectres d'absorption des colorants préparés par nous. Les spectres d'absorption ont été obtenus en mesurant les valeurs de l'extinction des solutions d'une concentration connue, en utilisant un spectrophotomètre du type Cф-4 à cuve de quartz. Nous avons calculé les coefficients molaires d'extinction et tracé les courbes respectives afférentes à un domaine compris entre 320 et 800 mμ. En général, les dilutions des solutions étudiées étaient comprises entre 1.10^{-5} et 1.10^{-4} M. Comme solvants, nous avons utilisé l'acétone, l'alcool méthylique et l'eau, purifiés par les méthodes recommandées par différentes publications.

Les résultats des déterminations sont inscrits dans le tableau 1 et les figures 1, 2 et 3.

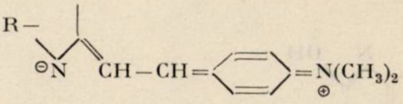
L'examen des spectres d'absorption, dans le domaine visible des colorants, a permis de constater que :

1) L'introduction d'une charge électrique permanente dans le système produit un profond changement du spectre d'absorption, par l'apparition de bandes de longueurs d'onde plus grandes.

Les colorants non ionisés peuvent avoir l'une des structures suivantes :



VII *A*



VII *B*

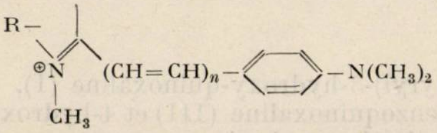
La configuration VII *B* est moins stable que la configuration VII *A*, par suite des faits suivants :

a) l'atome d'azote à charge négative (-$\bar{N}$-) du noyau diazinique faiblement basique est de beaucoup moins stable que l'atome d'azote correspondant appartenant à la configuration VII *A* ;

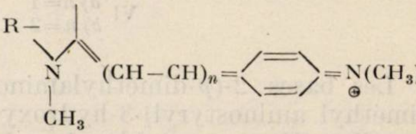
b) VII *B*, étant un dipôle, est instable par lui-même ;

c) le cycle benzénique qui se trouve dans VII *A* est plus stable que le cycle quinonique de VII *B* [8]. Donc, aux colorants non ionisés correspond la formule VII *A*.

Le cation des colorants peut avoir les structures VIII *A*, avec un noyau benzénique, et VIII *B*, avec un noyau quinonique. Ces structures sont dues au déplacement des électrons d'un bout à l'autre du système.



VIII *A*



VIII *B*

Dans ce cas, l'effet de conjugaison est plus fort, la charge ionique pouvant être fixée soit à l'atome d'azote diazinique, soit à l'ion du groupe $-N(CH_3)_2$, les deux structures étant stables, ce qui explique l'absorption, pour des longueurs d'onde plus grandes, des colorants du type VIII, par rapport aux composés du type VII. Cela se reflète dans la position des bandes d'absorption *K* (fig. 1).

Ainsi, en solution dans l'acétone le composé I a un λ maximum de 450 mμ, et II un λ max. de 620 mμ ; le composé III un λ max. de 390 mμ et IV un λ max. de 590 mμ. L'effet bathochromique est très prononcé avec la quinoxalone (170–200 mμ) lors de la transformation des bases en sels.

2) L'introduction d'un groupe vinylénique dans la chaîne du chromophore déplace l'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes. En comparant les courbes d'absorption des colorants diméthincianiniques II *a* et VI *a* à celles des colorants tétraméthincyaniniques II *b* et VI *b*, on constate que pour ces derniers l'absorption a lieu à des longueurs d'onde plus grandes que pour les premiers (fig. 2).

Le déplacement observé est dû au fait que les bandes d'absorption des colorants étudiés sont du type des bandes *K*. L'augmentation du système conjugué entraîne le déplacement des bandes d'absorption vers des plus grandes longueurs d'onde. Pour les cyanines symétriques, le

déplacement bathochrome, en fonction de la longueur de la chaîne chromophorique, est pour chaque groupe vinylénique plus grand que pour les cyanines asymétriques. Ainsi, L. G. S. Brooker et ses collaborateurs [9]

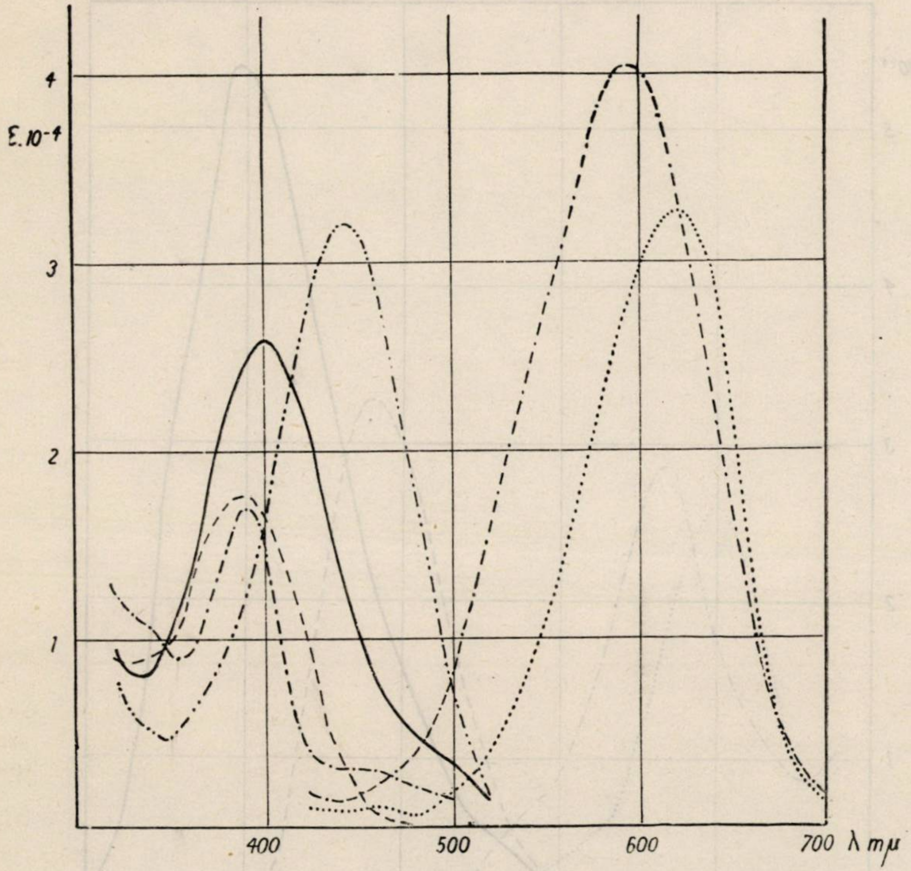


Fig. 1. — Variation du maximum d'absorption par l'introduction d'une charge électrique dans le système chromophorique du colorant.

Composé : I— · · — · · — ; IIa · · · · · · ; III— · — · — · — · ; IV— — · — — · — — · ; V— — — — — ; VI ————

ont montré que les cyanines symétriques, étudiées par ces auteurs, ont un déplacement d'absorption de 1 000 Å pour chaque groupe vinylénique. Dans notre cas, les déplacements sont plus petits, les produits étudiés étant du type des cyanines non symétriques.

3) On sait que dans les solutions aqueuses des colorants la loi de Lambert-Beer n'est pas toujours respectée. En étudiant la possibilité d'appliquer cette loi aux colorants préparés par nous, nous avons constaté

que : dans le cas des colorants quinoxalono-cyaniniques, le maximum de la bande d'absorption *K* se déplace vers des longueurs d'onde plus petites à mesure qu'augmente la concentration de la solution (tableau 1). La loi

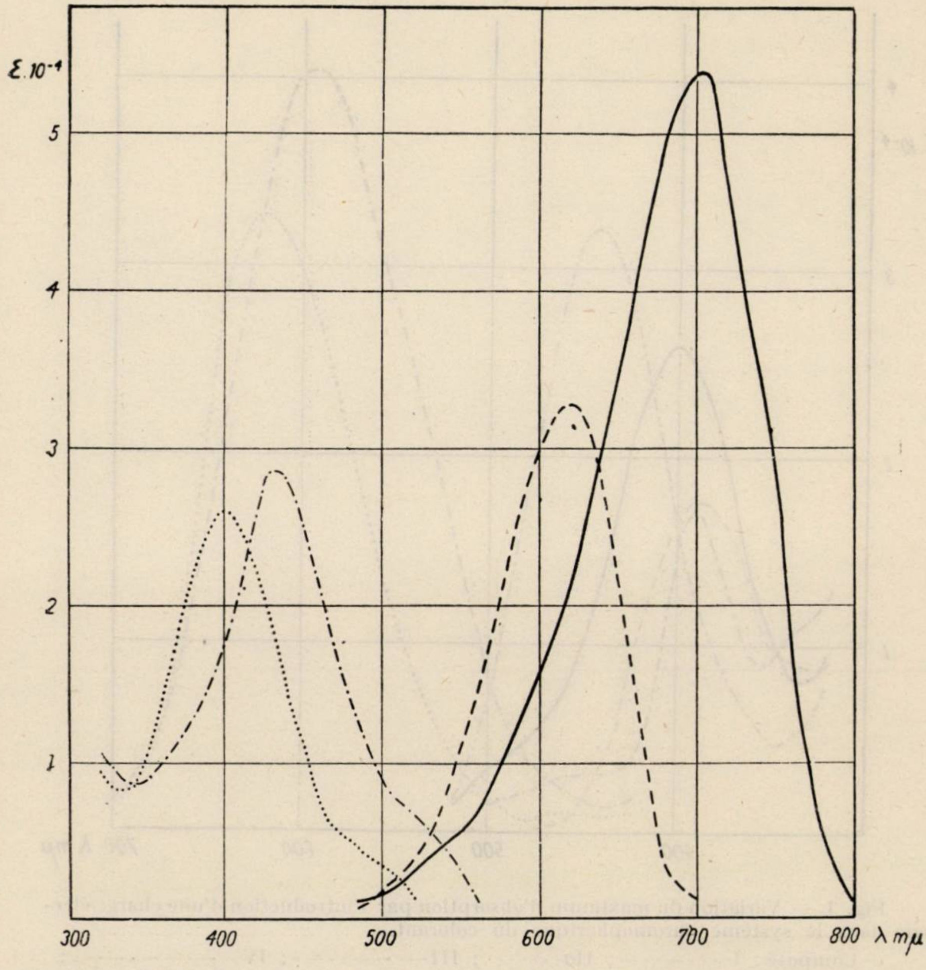


Fig. 2. — Variation du maximum d'absorption avec l'augmentation du nombre des doubles liaisons *n*.
Composé : II*a* — — — — ; II*b* ―――――― ; VI*a* · · · · · · · ; VI*b* — · — · — ·

de Lambert-Beer ne s'applique qu'à un intervalle très étroit de concentrations, variant entre 1.10^{-6} et 1.10^{-5} M. On observe pour le composé II *a* (fig. 3) que λ max. = 620 mμ pour des concentrations de 1.10^{-5} M. Dans des solutions de 1.10^{-4} M ce maximum se déplace à 570 mμ, et dans des solutions de 1.10^{-3} M à 530 mμ. Il semble que la bande d'absorption ayant

un maximum à 530 mμ, observée avec des solutions concentrées, serait due aux formes associées des molécules du colorant. Ces formations sont détruites si la température s'élève. En effet, si on chauffe une solution

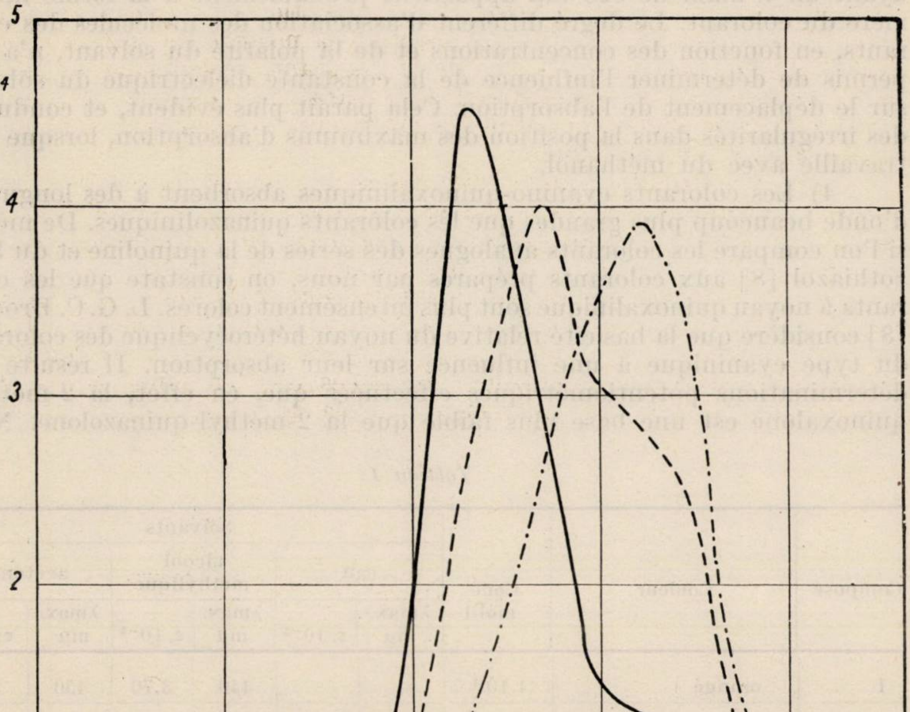


Fig. 3. — Variation du maximum d'absorption du composé II *a* en fonction de la concentration.

$C = 1.10^{-3}$ M ————————

1.10^{-4} M — — — — — —

1.10^{-5} M — · — · — · — ·

concentrée (1.10^{-3} M) on constate que la couleur vire du violet (λ max. = = 530 mμ) au bleu (λ max. = 620 mμ). Le phénomène est réversible. Ces associations moléculaires sont sensiblement influencées par la polarité du solvant. Dans un milieu ayant une constante diélectrique plus petite, par

exemple en solution dans l'acétone, on n'obtient que la bande ayant un λ max. = 620 mμ. Avec ce solvant le maximum d'absorption ne varie pas dans un intervalle de concentration beaucoup plus étendu. La bande ayant un λ max. de 620 mμ appartient probablement à la forme monomère du colorant. Le degré différent d'association des molécules des colorants, en fonction des concentrations et de la polarité du solvant, n'a pas permis de déterminer l'influence de la constante diélectrique du solvant sur le déplacement de l'absorption. Cela paraît plus évident, et conduit à des irrégularités dans la position des maximums d'absorption, lorsque l'on travaille avec du méthanol.

4) Les colorants cyanino-quinoxaliniques absorbent à des longueurs d'onde beaucoup plus grandes que les colorants quinazoliniques. De même, si l'on compare les colorants analogues des séries de la quinoline et du benzothiazol [8] aux colorants préparés par nous, on constate que les colorants à noyau quinoxalinique sont plus intensément colorés. L. G. C. Brooker [8] considère que la basicité relative du noyau hétérocyclique des colorants du type cyaninique a une influence sur leur absorption. Il résulte des déterminations potentiométriques effectuées que, en effet, la 2-méthyl-quinoxalone est une base plus faible que la 2-méthyl-quinazolone. Nous

Tableau 1

Composé	Couleur	Conc. mol/l	Solvants: eau λmax. mμ	eau ε. 10^{-4}	alcool méthylique λmax. mμ	alcool méthylique ε. 10^{-4}	acétone λmax. mμ	acétone ε. 10^{-4}
I	orangé	1.10^{-4}	—	—	440	3,70	450	3,21
II *a*	vert foncé à reflets bronzés	1.10^{-3}	530	4,53	—	—	—	—
		1.10^{-4}	570	4,02	620	2,92	620	3,27
		1.10^{-5}	620	3,92	—	—	620	1,53
II *b*	noir à reflets verts	1.10^{-4}	590	3,57	680	2,42	700	5,49
		1.10^{-5}	635	2,22	—	—	700	3,77
III	jaune foncé	1.10^{-4}	—	—	410	5,05	390	1,50
IV	vert foncé	1.10^{-4}	540	4,99	590	6,82	590	4,03
		1.10^{-5}	550	4,63	—	—	590	3,82
V	jaune-orangé	1.10^{-4}	—	—	390	1,23	390	1,76
VI *a*	rouge grenat	1.10^{-4}	430	4,43	400	1,69	400	2,60
VI *b*	brun	1.10^{-4}	—	—	440	1,50	430	2,84

estimons cependant que ce fait n'est pas suffisant pour que l'on puisse expliquer la grande différence d'absorption manifestée par ces colorants.

Le bathochromisme caractéristique des colorants quinoxaliniques [1] est une propriété liée au système quinoxalinique lui-même. Ce fait peut être également observé dans les cas des colorants thiazoliques [11] et de certains dérivés du thiophène [12], qui témoignent d'un effet bathochromique puissant. L'effet bathochromique des 2-quinoxaline-cyanines (tableau 1) est remarquable. La possibilité que les deux structures (VIII *A*) et (VIII *B*), qui participent à la stabilisation du système conjugué, soient la cause de cet effet, ne doit pas être perdue de vue.

Ce qu'il y a de surprenant, c'est l'effet hypsochromique observé dans le cas des colorants quinazolino-cyaniniques. Cet effet, également remarqué par d'autres auteurs [13], peut être mis en rapport avec la solvatation du cation quinazolinique.

Pour étudier l'effet de sensibilisation, nous avons préparé des émulsions de bromure d'argent contenant aussi les colorants étudiés par nous. Sur les plaques photographiques ainsi obtenues, nous avons enregistré le spectre du fer avec un spectrographe en quartz. Les données préliminaires montrent que le produit *IIa* désensibilise l'émulsion photographique, tandis que le produit IV sensibilise à l'égard du violet et de l'ultra-violet. Dans un travail ultérieur, nous communiquerons les résultats définitifs.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1) 2-(4'-diméthylaminostyril)-quinoxalone-3 (I)

2 g de 2-méthyl-3-hydroxy-quinoxaline et 1,5 g d'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque sont chauffés au bain-marie pendant 4 heures, avec un mélange de 15 ml d'acide acétique et de 4 ml d'acide sulfurique. Par refroidissement, il se sépare, dans le récipient de réaction, un produit cristallin brun-verdâtre. Bouilli avec de l'eau, celui-ci devient jaune-brun. Par recristallisation dans l'éthanol on obtient des paillettes orangées à aspect nacré, fondant à 257°C. Dans l'acide sulfurique il se dissout avec une coloration jaune-verdâtre, mais vert-bleu dans l'acide acétique. La solution alcoolique est intensément colorée en rouge-orangé. Rendement 1,2 g (33%) ; λ max. dans l'acétone 450 mμ.

$C_{18}H_{17}ON_3$ (291)	calculé	C% 74,23	H% 5,84	N% 14,43
	trouvé	74,20	6,00	14,55

2) 2-(4'-diméthylaminostyril)-5,6-benzoquinoxalone-3 (III)

1 g de 2-méthyl-3-hydroxy-5,6-benzoquinoxalone et 0,75 g d'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque sont chauffés au bain-marie avec 10 ml d'anhydride acétique, pendant 12 heures. Par refroidissement, il se forme un produit visqueux qui cristallise par agitation avec de l'éthanol. On recris-

tallise deux fois dans du méthanol. Point de fusion 176°C, le produit devenant rouge. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge-brun, et jaune-brun dans l'acide acétique. La solution alcoolique est jaune-orangé. Rendement 0,7 g (43%) ; λ max. dans l'acétone 390 mμ.

$C_{22}H_{19}ON_3$ (341)	calculé	N%	12,31
	trouvé		12,26

3) 2-(4'-diméthylaminostyril)-quinazolone-4 (V)

On dissout 4 g de 2-méthyl-4-hydroxy-quinazoline dans 16 ml d'anhydride acétique, et 3,5 g d'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque dans 16 ml de pyridine. On mélange les solutions et on fait bouillir 45 heures sur une toile métallique. La solution devient jaune foncé. Jusqu'au lendemain, il se sépare des cristaux. On filtre et on recristallise dans l'anhydride acétique. Les cristaux, jaune-orangé, fondent à 288°C avec décomposition. Rendement 1,5 g (20%). Le produit se dissout avec coloration rouge-sang dans l'acide acétique, et jaune dans l'éthanol. Il est insoluble dans l'eau ; λ max. dans l'acétone 390 mμ.

$C_{18}H_{17}ON_3$ (291)	calculé	C%	74,23	H%	5,84	N%	14,43
	trouvé		74,11		5,90		14,24

4) Métosulfate de la 1,2-méthyl-3-hydroxy-quinoxaline

1 g de 2-méthyl-3-hydroxy-quinoxaline est chauffé avec 1 ml de diméthylsulfate, pendant 15 minutes, à 170–175°C. Il se forme un produit visqueux, brun, que l'on lave au benzène, puis on le recristallise dans l'éthanol anhydre. Poudre d'un noir-verdâtre, soluble dans l'eau. P. de fus. 145–146°C.

$C_{11}H_{14}O_5N_2S$ (286)	calculé	N%	9,79
	trouvé		9,80

5) Métosulfate de la 1,2-méthyl-3-hydroxy-5.6-benzo-quinoxaline

On l'obtient en chauffant 30 minutes à 180°C un mélange d'un g de 2-méthyl-3-hydroxy-5,6-benzoquinoxaline et de 1,5 ml de diméthylsulfate. Le produit, visqueux et de couleur brune, qui se forme est lavé au benzène et recristallisé dans l'éthanol anhydre. Poudre brun-rougeâtre, soluble dans l'eau. P. de fus. 237–239°C.

$C_{15}H_{16}O_5N_2S$ (336)	calculé	N%	8,33
	trouvé		8,20

6) **Iodométhylate de la 2-méthyl-4-hydroxy-quinazoline**

On chauffe 2—3 heures à 110°C, en tube scellé, 6 g de 2-méthyl-4-hydroxy-quinazoline et 5 ml d'iodure de méthyle. Le produit qui se sépare pendant le refroidissement est recristallisé 2—3 fois dans le méthanol. Cristaux blancs fondant à 222—223°C. Facilement solubles dans l'eau froide, le méthanol et l'éthanol, insolubles dans l'éther.

$C_{10}H_{11}ON_2I$	(302)	calculé N%	9,27	I%	42,05
		trouvé	9,53		42,23

7) **2-(1-méthyl-3-hydroxy-quinaxaline)-1-(4'diméthylamino-benzène)-diméthincyanine** (II *a*)

Pour la préparation de ce produit, il n'est pas nécessaire de séparer le sel quaternaire. Au produit visqueux obtenu au point (4), on ajoute 4 ml d'anhydride acétique et on le traite ensuite par une solution de 0,5 g de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde dans 4 ml de pyridine. Il se développe presque immédiatement une coloration bleue très intense. La réaction est exothermique. Par refroidissement, il se sépare en masse des cristaux vert foncé. On filtre et on lave avec de l'anhydride acétique et de l'éther. On recristallise dans beaucoup d'éthanol. Cristaux d'un vert foncé à reflets bronzés. Très soluble dans l'eau, en violet; en bleu dans l'éthanol. P. de fus. 195°C. Rendement 0,9 g; λ max. dans l'acétone 620 mμ.

$C_{20}H_{23}O_5NS$	(417)	calculé N%	10,07
		trouvé	10,24; 10,30

8) **2-(1-méthyl-3-hydroxy-quinoxaline)-1-(4'-diméthylamino-benzène)-tétraméthincyanine** (II *b*)

On ajoute au produit obtenu en (3) 4 ml d'anhydride acétique et une solution de 0,5 g d'aldéhyde *p*-diméthylaminocinnamique dans 4 ml d'anhydride acétique. Le mélange se colore en brun-rougeâtre. En ajoutant 1 ml de pyridine, la couleur vire immédiatement au vert brillant et il y a très rapidement séparation en masse de cristaux. On les filtre, on les lave à l'éther, on les sèche dans le vide et on les recristallise dans beaucoup de méthanol. Cristaux de couleur vert foncé à reflets métalliques, solubles dans l'eau avec une coloration bleu-violet, et vert foncé dans l'éthanol.

P. de fus. 208°C, avec décomposition. Rendement 0,8 g; λ max. dans l'acétone 700 mμ.

$C_{22}H_{25}O_5N_3S$	(443)	calculé N%	9,48
		trouvé	9,41; 9,46

9) **2-(1-méthyl-3-hydroxy-5,6-benzoquinoxaline)-1-(4'-diméthylaminobenzène)-diméthincyanine** (IV)]

On ajoute au mélange brun, obtenu au point (6), 3 ml d'anhydride acétique et une solution de 0,5 g d'aldéhyde *p*-diméthyl-aminobenzoïque dans 3 ml d'anhydride acétique. Il se forme une coloration brun-rougeâtre

qui vire immédiatement au bleu-violet si l'on ajoute 1 ml de pyridine anhydre. Après 2 heures, il se sépare en masse un produit cristallin vert foncé que l'on recristallise dans beaucoup d'éthanol. On obtient des cristaux vert foncé, presque noirs, solubles dans l'eau, à coloration violet intense, et dans l'éthanol, à coloration bleu foncé. P. de fus. 206°C ; rendement 1 g ; λ max. dans l'acétone 590 mμ.

$C_{23}H_{21}O_5N_3S$ (467)	calculé N%	8,95
	trouvé	8,89 ; 9,00

10) **2-(1-méthyl-4-hydroxy-quinazoline)-1-(4′-diméthyl-aminobenzène)-diméthincyanine** (VI *a*)

Préparé d'après M. T. Bogert [10]. Cristaux rouge foncé. P. de fus. 255–256°C. Difficilement solubles dans les alcools méthylique et éthylique. Solubles dans l'anhydride acétique. De la solution méthanolique (3 g dans 300 ml de solvant), il se sépare par évaporation du solvant un second produit, qui fond à 210–215°C, dont la couleur est rouge clair et que M. T. Bogert considère comme un isomère du premier. Rendement 50 % ; λ max. dans l'acétone 400 mμ.

$C_{19}H_{20}ON_3I$ (433)	calculé N%	9,69	I%	29,33
	trouvé	10,02		29,15

11) **2-(1-méthyl-4-hydroxy-quinazoline)-1-(4′-diméthyl-aminobenzène)-tétraméthincyanine** (VI *b*)

À une solution de 2-méthyl-4-hydroxy-quinazoline iodométhylée (1,5 g) dans 20 ml d'anhydride acétique, on ajoute 0,8 g d'aldéhyde *p*-diméthylaminocinnamique. On chauffe 15–30 minutes à l'ébullition. Par refroidissement, il se sépare après 24 heures un produit brun (0,4 g). Rendement 15%. On recristallise dans l'éthanol sous forme de poudre brune. P. de fus. 231–232°C ; λ max. dans l'acétone 430 mμ.

$C_{21}H_{22}ON_3I$ (459)	calculé N%	9,14
	trouvé	8,72 ; 8,64

CONCLUSIONS

Les 2-méthyl-3-hydroxy-quinoxaline et -benzoquinoxaline, la 2-méthyl-4-hydroxy-quinazoline, ainsi que leurs sels quaternaires, ont été condensés avec les aldéhydes *p*-diméthylaminobenzoïque et -cinnamique. Nous avons obtenu ainsi des colorants styriliques (I, III et V) et di- et tétraméthincyaniniques (II, IV et VI).

Le groupe méthyle des 2-méthylbenzodiazines réagit plus aisément dans les sels quaternaires que dans les bases correspondantes. La condensation a lieu plus facilement et les rendements sont plus grands lorsque l'on travaille avec l'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque qu'avec l'aldé-

hyde *p*-diméthylaminocinnamique dont l'activité du groupe carbonylique est plus réduite.

1) Si on compare les spectres d'absorption des colorants préparés (tableau 1), on constate que les colorants-sels présentent des maximums d'absorption pour des longueurs d'onde plus grandes que les colorants non ionisés (fig. 1), par suite de l'effet de conjugaison plus intense dans le système du type ionique amidinique (VIII *A* et VIII *B*).

2) L'introduction d'un groupe vinylénique dans la chaîne du chromophore cyaninique produit un déplacement des bandes d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes (fig. 2).

3) Dans des solutions aqueuses des colorants, l'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes en même temps qu'augmente la dilution (fig. 3). La bande d'intensité maximum (λ max. = 530 mμ) correspond très probablement aux formes polymérisées du colorant II *a*. L'augmentation de la température dépolymérise les formes associées. Ce phénomène est réversible. Avec des solutions dans l'acétone, l'absorption ne varie pas dans un intervalle plus important de concentrations.

4) Le noyau quinoxalinique des colorants cyaniniques (I,I et IV) provoque un effet bathochrome très fort, qui contraste avec l'effet hypsochromique du noyau quinazolinique (VI). Le comportement des dérivés quinazoliniques pourrait être dû à des phénomènes de solvatation, surtout dans des solvants polaires.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. H. COOK, J. GARNER, C. A. PERRY, J. Chem. Soc., 710 (1942).
2. F. M. HAMER, I. M. HEILBRON, J. Chem. Soc., 251 (1932); 3160 (1928).
3. L. MÂNDĂȘESCU, L. STOICESCU-CRIVĂȚ, Studii și cercet. științ., chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iași, **10**, 271 (1959).
4. — Studii și cercet. științ., chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iași, (sous presse).
5. A. P. PHILLIPS, J. Org. Chem., **16**, 954 (1951).
6. A. KAUFMANN, L. VALLETTE, Ber., **45**, 1736 (1912).
7. M. T. BOGERT, G. A. GEIGER, J. Am. Chem. Soc., **34**, 524 (1912).
8. L. G. S. BROOKER, R. H. SPRAGUE, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3203 (1941).
9. L. G. S. BROOKER et collaborateurs, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3192 (1941).
10. M. T. BOGERT, H. CLARK, J. Am. Chem. Soc., **46**, 294 (1924).
11. J. B. DICKEY et collaborateurs, J. Org. Chem., **24**, 187 (1959).
12. N. P. BUU-HOÏ, N. XUONG, M. SY, Bull. Soc. Chim. Fr., 1646 (1956).
13. A. R. OSBORN, K. SCHOFIELD, J. Chem. Soc., 4196 (1956).

DIE REDUKTION DER IONEN Tl^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} IN $H_3BO_3+Na_2B_4O_7$-PUFFERLÖSUNGEN

VON

ION C. POPESCU und AGLAIA CRĂCIUN

Die Reduktion oder Oxydation von Ionen auf Quecksilber-Tropfelektroden hängt u.a. auch von dem Medium (der Trägerlösung) ab, in der die Elektrodenreaktion stattfindet.

Da Werte über die Reduktion der aufgezählten Ionen in $H_3BO_3 + + Na_2B_4O_7 + H_2O$-Lösung fehlen, wurde vorliegende Untersuchung unternommen, um die Ionenreduktion in dieser Lösung zu klären und letztere in die Praxis der Polarographie einzuführen.

Wässrige $H_3BO_3 + Na_2B_4O_7$-Lösungen bekannter Konzentration werden als Pufferlösungen bestimmter pH-Werte verwendet.

In der Fachliteratur über Polarographie werden einige Untersuchungen über die Reduktion auf Quecksilber-Tropfelektroden in Lösungen angeführt, die eine Komponente obengenannter Lösung (BO_2^- oder $B_4O_7^{2-}$) allein, oder in Verbindung mit einem Komplexierungsmittel enthalten: Reduktion von Mn^{2+}-Ionen in 0,04F H_3PO_4 + 0,04F H_3BO_3 + NaOH - Lösung (E. T. Verdier, nach [1]); $Fe(K)_3^{3+}$ - Ion in 0,1 m $B_4O_7^{2-}$ + 0,3 m $N(CH_2-CH_2OH)_3$ (G. Jessop, nach [2]); Cu in 0,03 m $N(CH_2-CH_2OH)_3$ + 0,1 m KOH + 0,1 m $Na_2B_4O_7$ [2]; TeO_3^{2-} in 0,5 m $B_4O_7^{2-}$ + 0,003% Gelatine, pH 7,8 [3], [4]; Tl^{+} in $B_4O_7^{2-}$, pH 9,25 [5]; V^{3+} in gesättigtem $Na_2B_4O_7$, pH 5,1 [6]; V^{2+} in gesättigtem $Na_2B_4O_7$, pH 5,1 [6]; $[Fe\ (Thiosalizylat)_3]^{6-}$ in 0,5 m BO_2^- + $NaClO_4$, $\mu = 1$ [7]; Fe^{2+} in 0,5 m BO_2^-, $NaClO_4$, 0,01 m Thiosalizylat$^-$, 0,1 m Thiosalizylat$^-$, $\mu = 1$ [7]; $Hg(enta)^{2-}$ in 0,025 m BO_2^-, 0,025 m KCl, pH 7,97 und pH 9,09 (J. Goffart und Mitarbeiter, nach [8]); VO_3^- in 0,05 m $B_4O_7^{2-}$, pH 9,26 [9].

Die polarographische Analyse der 0,15 m H_3BO_3 + 0,004 m $Na_4B_4O_7$-Lösung weist darauf hin, daß diese als Trägerlösung für kathodische Reduktionen im Intervall 0—1,8 V verwendet werden kann.

Da die Strom-Spannungskurven bei der Reduktion einiger Ionen (Ni^{2+}, Co^{2+}) aus dieser Trägerlösung auf Quecksilber-Tropfelektroden

gegen den Inflexionspunkt ($E^1/_2$, $\bar{\imath}_d/2$) asymmetrisch sind, soll hier die Umkehrbarkeit und die Kinetik der Elektrodenprozesse untersucht werden.

SUBSTANZEN UND APPARATUR

$TlNO_3.3H_2O$, $CdSO_4 . 8/3H_2O$, $ZnSO_4.7H_2O$, $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$, $MnSO_4.7H_2O$ *p.a.*, ohne weitere Reinigung; H_3BO_3 und $Na_2B_4O_7$ durch wiederholtes Umkristallisieren aus doppelt destilliertem Wasser gereinigt. Die Lösungen wurden mit doppelt destilliertem Wasser zubereitet. Die verwendeten Pipetten wurden überprüft.

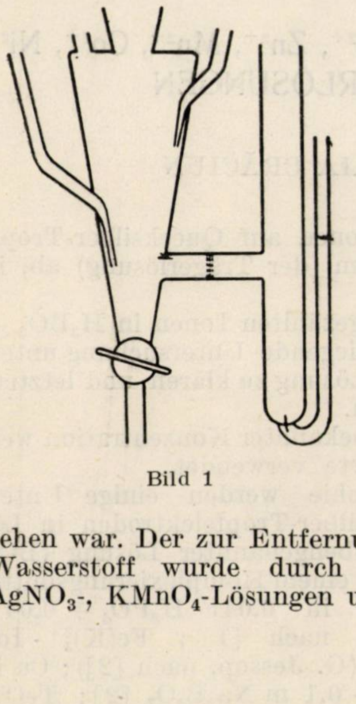


Bild 1

Es wurde ein Polarograph Heyrovsky, Typ 301 mit Galvanometer $3{,}7 . 10^{-9}$ A. mm/m verwendet; die gesättigte Kalomelelektrode ist mit einer Ag/AgCl-Elektrode überprüft worden. Zur Aufnahme der Strom-Spannungskurven wurde eine in einem Höppler-Thermostat thermostatierte H-Zelle (Bild 1) verwendet. Zur Beobachtung und Abschätzung des zur Bestimmung der $E_{1/2}$- Spannung, der log- und asymmetrischen Analyse, notwendigen Stromes, sowie der Tropfzeit und des Quecksilberstromes wurde die in unserer vorhergehenden Arbeit [10] beschriebene Zelle verwendet, bei der die Kalomelelektrode mit einer Fritte und einem mit KCl gesättigten Agar-Agar-Puffer versehen war. Der zur Entfernung des Sauerstoffes aus der Lösung benutzte Wasserstoff wurde durch Spülen in konz. H_2SO_4-, $Pb(CH_3COO)_2$-, $AgNO_3$-, $KMnO_4$-Lösungen und Wasser gereinigt.

ARBEITSWEISE

Die Kontrolle der Galvanometerkonstanten, der dem Potentiometer aufgelegten EMK, der Kalomelelektrodenspannung, der Quecksilbersäulenhöhe, die Bestimmungsmethoden des Halbstufenpotentials, der Stromstärke, des Zellenwiderstandes sind in vorhergehenden Arbeiten [10], [11] gezeigt worden. Die Aufnahmen der Strom-Spannungskurven und die Bestimmung des $E_{1/2}$-Potentials wurden bei 25 $\pm$ 0,1°C vorgenommen. Die Tropfzeit und der Quecksilberstrom wurden gleichzeitig mit den $E_{1/2}$-Bestimmungen, bei den Grenzströmen $\bar{\imath}_d$ entsprechenden Spannungen, gemessen. Die Diffuzionskoeffizienten wurden nach der Gleichung von Ilcovič berechnet.

ERGEBNISSE

Die optimalen Konzentrationen für die Trägerlösungskomponenten sind folgende : 0,15 m H_3BO_3, 0,004 m $Na_2B_4O_7$, 0,03 % Gelatine. In einigen Fällen wurde die Konzentration der Gelatine bis auf 0,003 % herabgesetzt.

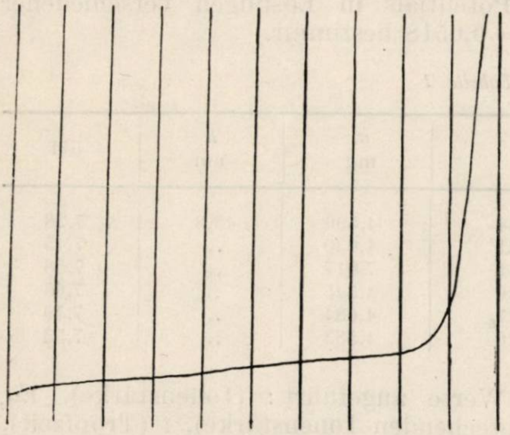


Bild 2

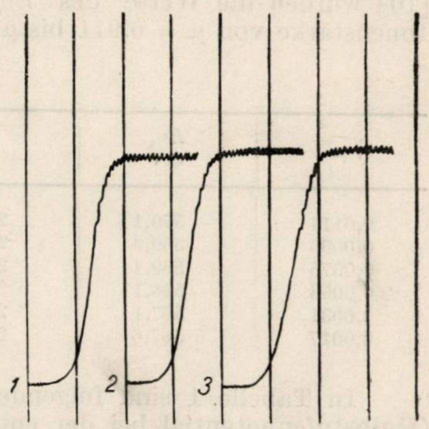


Bild 3

In Bild 2 ist das Verhalten der Trägerlösung im Bereich 0—1,8 V wiedergegeben.

Da die BO_3^{3-} (bzw. BO_2^{-}) und $B_4O_7^{2-}$-Ionen mit Metallkationen nicht komplexieren (es ist ein einziges Komplexion des BO_2^{-}-Ions — $[CoNH_3(BO_2)_5]$ Me_2 — bekannt [12]), ist die verwendete Lösung zur Bestimmung des $E_{1/2\,\mu\to 0}$-Potentials [10], sowie zur Untersuchung der kinetischen Charakteristika der Elektrodenprozesse [13] gut geeignet.

Thalium. Da dieses Element wenig zur Komplexbildung neigt und die verwendete Trägerlösung Komponenten mit geringer Komplexierneigung enthält, verhält es sich bei der Reduktion auf Hg-Elektroden genau so wie bei der Reduktion in KCl- und KNO_3-Lösungen.

In Bild 3 sind die Strom-Spannungskurven für Tl^{+} dargestellt. Die Höhen sind der Konzentration proportional. Im untersuchten Konzentrationsbereich von 3.10^{-5} bis $2,3.10^{-3}$ m können 6γTl je ml Lösung bestimmt werden. Der auf der H_2-Elektrode gemessene pH-Wert der Lösung beträgt 7,25 bei 25°C. Die Kurven sind zum Punkte ($E_{1/2}$, $\bar{i}_d/2$) symmetrisch. Die Tl^{+}-Bestimmung wird durch die Gegenwart des Pb^{2+}, dessen $E_{1/2}$-Span-

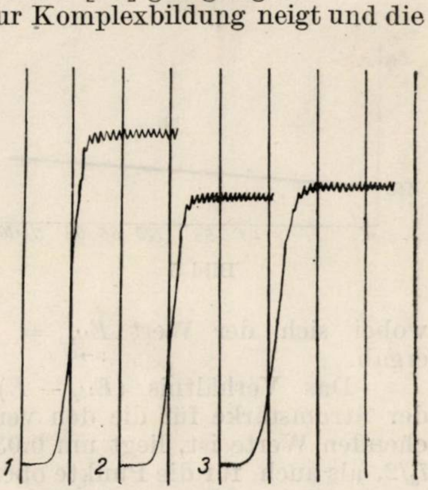


Bild 4

nung dem Tl^+ nahe liegt, nicht gestört, da Pb^{2+} sich niederschlägt und somit aus der Lösung ausscheidet.

Cadmium. In Bild 4 sind die Strom-Spannungskurven für die Reduktion von Cd^{2+}wiedergegeben. Der untersuchte Konzentrationsbereich beträgt 5.10^{-5} bis $3{,}5.10^{-3}$ m. Nach der früher beschriebenen Methode [10] wurden die Werte des $E_{1/2}$-Potentials in Lösungen verschiedener Ionenstärke von $\mu = 0{,}911$ bis $\mu = 0{,}0518$ bestimmt.

Tabelle 1

$\sqrt{\mu}$	$E_{1/2}$ mV	t s	m mg	h cm	pH
0,0114	570,1	2,44	4,596	43,8	7,28
0,0096	569,9	2,31	4,630	,,	7,45
0,0075	569,4	2,41	7,617	,,	7,58
0,0053	568,1	2,46	4,545	,,	7,65
$0{,}0031_7$	567,1	$2{,}27_6$	4,684	,,	7,59
0,0017	567,6	2,46	4,583	,,	7,53

In Tabelle 1 sind folgende Werte angeführt: (Ionenstärke), $E_{1/2}$ (Halbstufenpotential bei der entsprechenden Ionenstärke), t (Tropfzeit), m (Fließgeschwindigkeit), h (Quecksilbersäulenhöhe) und der entsprechende pH-Wert.

Die Tropfzeit und der Quecksilberfluß schwanken zwischen 2,27 und 2,46 s bzw. 4,57 und 4,68 mg für dieselbe Quecksilbersäulenhöhe von 43,8 cm.

In Bild 5 wurde in den Koordinaten $(\sqrt{\mu}, E_{1/2})$, $E_{1/2}$ für $\mu \to 0$ extrapoliert,

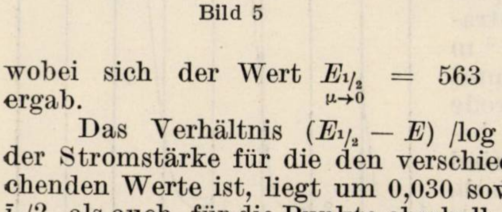


Bild 5

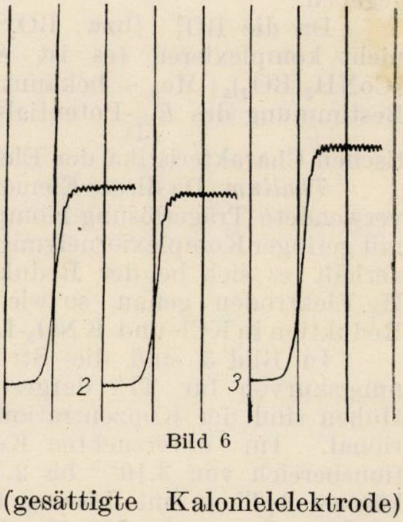


Bild 6

wobei sich der Wert $E_{1/2 \, \mu \to 0} = 563$ mV (gesättigte Kalomelelektrode) ergab.

Das Verhältnis $(E_{1/2} - E)$ /log $\bar{\imath}$ $(\bar{\imath}_d - \bar{\imath})$, worin $\bar{\imath}$ der Mittelwert der Stromstärke für die den verschiedenen Punkten der Kurve entsprechenden Werte ist, liegt um 0,030 sowohl für die Punkte unterhalb $E_{1/2}$, $\bar{\imath}_d/2$, als auch für die Punkte oberhalb dieses Punktes. Somit ist die Kurve gegen $(E_{1/2}\ \bar{\imath}_d/2)$ symmetrisch.

Zink. Die Strom-Spannungskurven haben dieselbe Form wie in KCl- oder KNO_3-Lösungen.

Die Stromstärken sind der Konzentration proportional.

In Bild 6 sind die Strom-Spannungskurven für die Reduktion der Zn^{2+}-Ionen wiedergegeben. Das Verhältnis $(E_{1/2} - E)/\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}}$ hat den Wert 0,030, was auf eine normale Reduktion von zwei Elektronen hindeutet. Die Elektrodenreaktion ist umkehrbar. Die obere Konzentrationsgrenze beträgt 2.10^{-3}, darüber schlägt Zn nieder.

Mangan. Mangan bildet kein Amalgam und aus diesem Grunde besitzt die Gleichung zwischen Standardspannung und $E_{1/2}$ eine Form, die von derjenigen für in Quecksilber lösliche Elemente verschieden ist. L. B. Rogers und A. F. Stehney (nach [14]) leiten die veränderte Form der Elektrodenspannung unter folgenden vereinfachenden Hypothesen ab : *a*) Die Aktivität des auf der inerten Elektrode abgeschiedenen Metalls ist durch das Produkt zwischen dem Bruchteil der vom abgeschiedenen Metall eingenommenen Elektrodenoberfläche und dem Aktivitätskoeffizienten des Metalls gegeben ; *b*) Die Elektrode ist teilweise bedeckt und es bildet sich in keinem Punkt der Elektrode eine zweite Schicht.

Entsprechend der ersten Hypothese ist die Aktivität der abgeschiedenen Schicht durch die Gleichung

$$a_M = \frac{N_M A_a}{A_e} f_M \tag{1}$$

gegeben ; darin sind :

a_M = Aktivität des Metalls,
A_a = Schnittflächenraum eines abgeschiedenen Atoms, in cm^2,
N_M = Anzahl der abgeschiedenen Atome,
f_M = Aktivitätskoeffizient des Metalls,
A_e = Flächenraum der Elektrode, in cm^2.

Für die Quecksilbertropfelektrode können der Flächenraum des Tropfens aus der Tropfzeit *t* und der Flußzeit *m*, und ferner die Anzahl der Atome N_M aus dem Mittelwert der Stromstärke und der Tropfzeit *t* abgeleitet werden.

Somit erhält die Gleichung (1) für die Tropfelektrode folgende Form :

$$a_M = \frac{\bar{i} t N A_a f_M}{nF 4\pi \left(\frac{3mt}{4\,\pi d} \right)^{2/3}}. \tag{2}$$

Darin bedeuten :

N = Avogadrosche Zahl,
n = Elektrovalenz des Metalls,
F = 96 500 Coulomb,
d = 13,59 g/cm^3, Dichte des Quecksilbers.

Werden die konstanten Faktoren zu einem einzigen zusammengeschlossen, so verwandelt sich die Gleichung (2) in

$$a_M = K\bar{\imath}m^{-2/3}\, t^{1/3}\, f_M. \qquad (3)$$

Die Gleichung von Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{n+}}}$$

erhält für die Tropfelektrode folgende Form:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K\bar{\imath}m^{-2/3}\, t^{1/3} f_M + \frac{RT}{nF} \ln C^0_{M^{n+}} \cdot f_{M^{n+}}. \qquad (4)$$

Darin ist

$C^0_{M^{n+}}$ = die Konzentration der oxydierten Form auf der Elektrodenoberfläche, die durch:

$$C^0_{M^{n+}} = \frac{\bar{\imath}_d - \bar{\imath}}{K_p} \qquad (5)$$

gegeben wird. Darin sind

$f_{M^{n+}}$ = Aktivitätskoeffizient der Ionen M^{n+},
K_p = die durch die Gleichung von Ilcovič festgelegte Konstante ($0{,}627\; nFD^{1/2}m^{2/3}.t^{1/6}$).

Aus (4) und (5) ergibt sich durch Umgruppierung und unter Berücksichtigung des Ausdruckes für K_p

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K' t^{1/2} \frac{f_M}{f_{M^{n+}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{\imath}}{\bar{\imath}_d - \bar{\imath}}. \qquad (6)$$

Für $\bar{\imath} = \bar{\imath}_d/2$ wird die Gleichung (6)

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln K' t^{1/2} \frac{f_M}{f_{M^{n+}}} \qquad (7)$$

worin

$$K' = \frac{0{,}627\, D^{1/2}\, N_r^2 (4\pi)^{2/3}}{4\left(\frac{3}{d}\right)^{2/3}}$$

ist. $D^{1/2}$ = der nach der Gleichung von Ilcovič berechnete Diffusionskoeffizient,
r = der Atomradius.

Aus (7) ergibt sich, daß $E_{1/2}$ von der Tropfzeit abhängt. Verdier [15] findet, daß $E_{1/2}$ für Mangan in den Trägerlösungen 1 n KCl und 1 n KSCN sich mit der Tropfzeit verändert.

Aus derselben Gleichung (7) ist ersichtlich, daß $E_{1/2}$ konzentrationsunabhängig ist. Für Mangan findet Verdier, daß $E_{1/2}$ sich nicht mit der Konzentration in 1 n KSCN-Trägerlösung verändert.

Der Aktivitätskoeffizient der auf der Elektrode abgeschiedenen Ionen, f_M, ist von der Ionenstärke unabhängig, und kann als konstant, aber von demjenigen des Metalls in Standardzustand als verschieden betrachtet werden. Werden die Werte m und t konstant gehalten und nur die Ionenstärke der Trägerlösung geändert, so kann die Gleichung (7) wie folgt geschrieben werden:

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K''/f_{M^{n+}} \tag{8}$$

worin

$$K'' = K' t^{1/2} f_M$$

ist.

Aus Gleichung (8) ist ersichtlich, daß $E_{1/2}$ linear von $\ln f_{M^{n+}}$ und somit von der Ionenstärke der Trägerlösung abhängt. Aus dem Wert von $E_{1/2}$ $_{\mu \to 0}$ (μ = Ionenstärke), wenn $f_{M^{n+}} = 1$ und $E_{1/2}$, für eine beliebige Ionenstärke, kann der Aktivitätskoeffizient des Ions Mn^{2+} bei der entsprechenden Ionenstärke abgeleitet werden:

$$f_{M^{n+}} = \exp\left[\frac{nF}{RT}\left(E_{1/2} - E_{1/2\,\mu \to 0}\right)\right]. \tag{9}$$

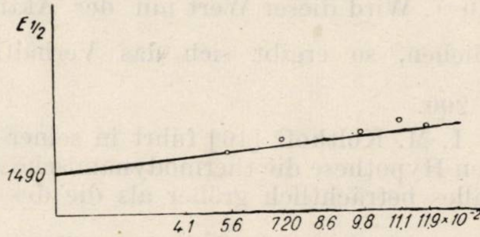


Bild 7

Bei den vorgenommenen Bestimmungen wurde die Konzentration, die Fließgeschwindigkeit und die Tropfzeit konstant gehalten.

In Bild 7 wird die graphische Darstellung ($\sqrt{\mu}\ E_{1/2}$) auf $\mu \to 0$ extrapoliert wiedergegeben. Aus den Werten $E_{1/2}$ bei verschiedenen Ionenstärken und $E_{1/2\,\mu \to 0}$ wurden die Aktivitätskoeffizienten des Ions Mn^{2+} bei den entsprechenden Ionenstärken berechnet.

Tabelle 2 enthält die Werte der Ionenstärken und der aus Gleichung (9) berechneten Aktivitätskoeffizienten, und zum Vergleich auch die nach der Grenzgleichung Debye-Hückel berechneten Koeffizienten.

Die Gleichung Debye-Hückel ist für Ionenstärken $\sqrt{\mu} < 10^{-2}$ gültig, wodurch die Unterschiede zwischen den gefundenen und berechneten Werten erklärlich werden.

Durch Einsetzen der Konstanten in Gleichung (7) ergibt sich der Ausdruck

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln 2{,}32\, N r^2 t^{1/2} D^{1/2} \frac{f_M}{f_{M^{n+}}}. \tag{10}$$

Für $f_{M^{n+}} = 1$ geht die Gleichung (10) in

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln 2{,}32\, N r^2 t^{1/2} D^{1/2} f_M$$

über.

Aus dieser Gleichung kann der Aktivitätskoeffizient f_M des atomar in einer einzigen unvollständigen monoatomischen Schicht abgesetzten Metalles abgeschätzt werden. Werden für r der in der Fachliteratur angegebene Wert $r = 2.10^{-8}$ cm, für t der experimentell bestimmte $t = 1{,}83$ s und $D^{1/2} = 4{,}3.10^{-3}$ angenommen, so erhält man für f_M (Aktivitätskoeffizient des abgesetzten Metalls), den Wert 0,078, der nur als Orientierungswert angesehen werden kann, bis auf anderem Wege die Gültigkeit der für f_M erhaltenen Werte bestätigt wird.

Tabelle 2

$\sqrt{\mu}$	$f_{M_n^{2+}}$	$f_{M_n^{2+}} D.H$
0,1192	0,363	0,607
0,0981	0,411	0,65
0,0867	0,515	0,69
0,056	$0{,}616_9$	$0{,}778_9$

Unter Verwendung des Koeffizienten f_M und der Werte m, t und $\bar{i}$ kann aus Gleichung (2) die Aktivität des abgesetzten Metalls abgeleitet werden. Die Berechnungen mit unseren Ergebnissen führen zu dem Wert $6{,}4.10^{-2}$. Wird dieser Wert mit der Aktivität des Mn^{2+}-Ions in Lösung verglichen, so ergibt sich das Verhältnis $a_M/a_M{}^{n+}$ $\frac{6{,}4.10^{-2}}{2{,}5.10^{-4}}$ zu ungefähr 200.

I. M. Kolthoff [16] führt in seiner Arbeit H. A. Laitinen an, nach dessen Hypothese die thermodynamische Aktivität eines frisch abgesetzten Metalles beträchtlich größer als die des Metalles im Normalzustand ist.

Der Wert des Verhältnisses $(E_{1/2} - E)/\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}}$ beträgt 34 mV im Vergleich zu dem theoretischen Wert von 29,55. Trotzdem der Unterschied nicht wesentlich ist, deutet er darauf hin, daß die Reduktion nicht ideal umkehrbar ist. Die Konstanz der obigen Verhältnisse für alle Punkte um den Punkt $(E_{1/2}, \bar{i}/2)$ gilt als Beweis für die Symmetrie der Strom-Spannungskurve.

Die Stärken des Grenzstromes sind der Konzentration proportional, und die Trägerflüssigkeit eignet sich für analytische Bestimmungen. In Bild 8 sind einige Strom-Spannungskurven für die Reduktion von Mn^{2+} in dieser Lösung wiedergegeben. Andere Ionen haben keine störende Wirkung und die Reduktion verläuft zwischen —1,3 und —1,6 V gegenüber der gesättigten Kalomelelektrode.

Kobalt. Dieses Metall bildet kein Amalgam, doch ist der Wert des Bruches $(E_{1/2} - E)/\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}}$ viel größer als der Wert für eine umkehrbare Reduktion. Experimentell wurden 71 mV gegenüber dem theoretischen Wert von 29,55 mV gefunden. Der Unterschied deutet auf eine Überspannung hin. Diese Tatsache weist auf eine Bremsung der auf der Elektrode stattfindenden Reduktionserscheinung hin, die auf eine vorausgehende langsame Reaktion in der der Elektrode naheliegenden Doppelschicht zurückzuführen ist. Diese Reaktion verläuft mit Energieverbrauch für die Aktivierung von Komponenten, die normal keinen Veränderungen unterliegen.

In der untersuchten Lösung findet sich Kobalt als $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, welches aus der vollständigen Dissoziation eines Kobaltsalzes (in vorliegendem Fall $Co(NO_3)_2.6H_2O$ oder $[Co(H_2O)_6](NO_3)_2)$ herrührt. Die der Reduktion vorausgehende Reaktion könnte

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} Co^{2+} + 6H_2O \tag{11}$$

sein, worin

K_1 = Geschwindigkeitskonstante der Wasserabgabe,

K_2 = Geschwindigkeitskonstante für Hydrationen-Bildung bedeuten; darauf folgt die rasch verlaufende Reaktion

$$Co^{2+} + 2\,e^- \underset{K_4}{\overset{K_3}{\rightleftarrows}} Co. \tag{12}$$

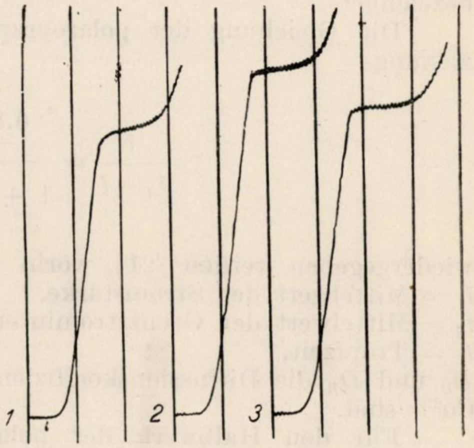


Bild 8

Die Geschwindigkeit der langsamen Reaktion bestimmt den Elektrodenprozeß. Koutecky [17], P. Delahay [18], J. Pliva und M. Smutec [19] leiten für den Reduktionsstrom einer elektroaktiven Art, die einer dem Elektrodenprozeß vorausgehenden Reaktion unterliegt, eine Gleichung ab, die sowohl die Diffusion als auch die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion berücksichtigt. N. Mejman (nach [20]), J. Weber und J. Koutecky legen eine doppeldeutige Korrespondenz zwischen dem Bruch $\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}$ und den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten fest. Diese Korrespondenz ist in einer Tabelle festgelegt worden [20].

Die Abhängigkeit der Konstanten K_1 und K_2 von der Elektrodenspannung wird durch die Gleichung (13)

$$K_1 = K_0 \exp\left[-\frac{anF}{RT}(E - E^0)\right], K_2 = K_0 \exp\left[-(a-1)\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right] \tag{13}$$

ausgedrückt [21], worin folgende Beziehungen gelten:

$K_{1,2}$ = Geschwindigkeitskonstante der Elektrodenreaktion bei der Spannung E,

K_0 = Geschwindigkeitskonstante bei normaler Redoxspannung E^0, unabhängig von der angelegten Spannung,

a = ein für die Elektrodenreaktion spezifischer Koeffizient, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Einige Verfasser nennen ihn Übertragungskoeffizient [14], [18],

E = Spannung der Tropfelektrode.

Zur Vereinfachung wird mit γ der Ausdruck

$$\gamma = \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E-E^0)\right] \tag{14}$$

und

$$K_1 = K_0\gamma^\alpha \; K_2 = K_0\gamma^{\alpha-1} \tag{14a}$$

bezeichnet.

Die Gleichung der polarographischen Stufe kann durch die Beziehung

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d-\bar{i}} = \frac{0{,}886\,\frac{K_1}{\sqrt{D_O}}\sqrt{t}}{1+0{,}886\,\frac{K_2}{\sqrt{D_R}}\sqrt{t}} \tag{15}$$

wiedergegeben werden [21], worin
$\bar{i}$ = Mittelwert der Stromstärke,
$\bar{i}_d$ = Mittelwert der Grenzstromintensität,
t = Tropfzeit,
D_O und D_R die Diffussionskoeffizienten der Kationen $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ und Co^{2+} sind.

Für den Halbwert der polarographischen Stufe $E_{1/2}$ verändert sich (14) in

$$\delta = \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E_{1/2}-E^0)\right]. \tag{16}$$

Wird δ in (15) eingeführt, so ergibt sich der Wert der Konstanten K_0

$$K_0 = \frac{1}{0{,}886\;\delta^{\alpha-1}\left(\frac{\delta}{\sqrt{D_O}}-\frac{1}{\sqrt{D_R}}\right)\sqrt{t}}. \tag{17}$$

Durch Einführen der Ausdrücke (14a) und (17) in Gleichung (15) und Neuordnung der Glieder ergibt sich

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = \frac{\frac{\gamma^a}{\sqrt{D_O}}}{\frac{\gamma^a}{\sqrt{D_O}}+\frac{\gamma^{a-1}}{\sqrt{D_R}}+\frac{\delta^a}{\sqrt{D_O}}-\frac{\delta^{a-1}}{\sqrt{D_R}}} = \frac{\frac{\gamma^a}{\sqrt{D_O}}}{\frac{\gamma^{a-1}}{\sqrt{D_O}}\left(\gamma+\frac{\sqrt{D_O}}{\sqrt{D_R}}\right)+\frac{\delta^{a-1}}{\sqrt{D_O}}\left(\delta-\frac{\sqrt{D_O}}{\sqrt{D_R}}\right)}. \tag{18}$$

Aus den Gleichungen (14) und (16) ist leicht ersichtlich, daß für von E^0 stark unterschiedliche Spannungswerte E und $E_{1/2}$, die bei den kathodischen Reduktionen für gewöhnlich anzutreffen sind, die Werte γ und δ im Vergleich zu $\frac{\sqrt{D_O}}{D_R}$ sehr groß sind. Die Annahme der Hypothese $D_O = D_R$

führt zu keiner wesentlichen Änderung des Bruchwertes $\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}$. Die Gleichung der polarogaphischen Kurve kann für $D_O = D_R$ mit genügender Genauigkeit durch den Ausdruck

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = \frac{\gamma^a}{\gamma^a + \gamma^{a-1} + \delta^a - \delta^{a-1}} \tag{19}$$

beschrieben werden.

Der Bruchwert $\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}$ kann aus den Mittelwerten der Strom- und der Grenzstromstärke abgeschätzt werden; γ und δ können aus den Spannungen der Tropfelektrode berechnet werden, nachdem der ohmsche Spannungsabfall entsprechend den im Nenner des Bruches $\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}$ enthaltenen Intensitäten berücksichtigt worden ist.

Unter diesen Bedingungen kann mit genügender Genauigkeit der Wert des Koeffizienten a aus Gleichung (19) berechnet werden. In Tabelle 3 sind für die Kobaltreduktion an der Quecksilbertropfelektrode in $1{,}25.10^{-4} Co^{2+}$ + 0,174 m H_3BO_4 + 0,0046 m $Na_2B_4O_7$ + 0,175% Gelatine-Lösung (letztere zur Annullierung der Maxima) bei 25°C die Werte der Stromstärke, des Bruches $\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}$, der Differenz $E - E^0$, des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$, und der Koeffizient α und $t^{1/2}$ zusammengestellt.

Tabelle 3

$\bar{i}$ µA	$\bar{i}/\bar{i}_d$	$E-E^0$ mV	$E_{1/2}$ (E.N.H)	a	E^0 mV	$t^{1/2}$
0,57	0,22	618	909,5	0,451	256	1,38
0,90	0,35	635	,,	0,411	,,	,,
1,05	0,41	644	,,	0,443	,,	,,
1,10	0,43	645,4	,,	0,404	,,	,,
1,13	0,441	677,2	,,	0,424	,,	,,
1,16	0,453	649	,,	0,445	,,	,,
1,20	0,469	650,6	,,	0,415	,,	,,
1,31	0,511	655,6	,,	0,49	,,	,,
1,33	0,519	657,4	,,	0,331	,,	,,
1,37	0,535	659	,,	0,400	,,	,,
1,78	0,69	687,3	,,	0,32	,,	,,

$\bar{i}_d = 2{,}564$

Werden die Werte 0,49, 0,331, 0,32 vernachlässigt, die von den übrigen Werten stark abweichen, so ergibt sich für α der Mittelwert $\alpha = 0{,}424$.

Dieser Wert für α, zusammen mit dem nach (16) berechneten Wert für δ und dem experimentell bestimmten Wert $t^{1/2} = 1{,}38$, ermöglichen die Berechnung der Konstanten K_0 nach (17), in der Annahme, daß aus

obengenannten Gründen $D_R^{1/2} \simeq D_R^{1/2} = 2{,}76.10^{-3}$ ist. Auf diese Weise ergab sich $K_0 = 9{,}19.10^{-13}$ cm s^{-1}. Durch Einführung dieses Wertes in Gleichung (13) kann die Konstante K_1 aus den polarographischen Meßergebnissen bei verschiedenen Spannungen abgeschätzt werden. Die Dimensionen der Konstanten K_0 und K_1 sind cm s^{-1}.

Die Geschwindigkeitskonstanten im homogenen Mittel besitzen die Dimension s^{-1}. Die Dimensionen der Konstanten K_0, K_1 gelten für die an der Grenze zweier Phasen verlaufende heterogene Reaktion.

Tabelle 4

E mV E. C. S.	K_1
1 114,8	$6{,}82 \times 10^{-4}$
1 131,8	$1{,}18 \times 10^{-3}$
1 140,4	1,60 ,,
1 141,9	1,67 ,,
1 143,7	1,75 ,,
1 145,4	1,83 ,,
1 147,0	1,99 ,,
1 152,1	2,35 ,,
1 155,5	2,62 ,,

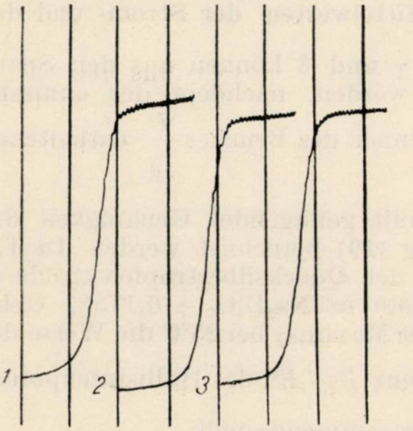


Bild 9

Tabelle 4 enthält die Werte der Konstanten K_1 für verschiedene Spannungen.

Die vorgenommene Analyse bezweckte zu zeigen, daß aus den polarographischen Meßergebnissen bei verschiedenen Spannungen der Koeffizient α, die Konstanten K_0 und $K_{1,2}$ unmittelbar abgeleitet werden können.

In Bild 9 sind die Strom-Spannungskurven für die Kobaltreduktion in 0,15 m H_3BO_3 + 0,004 m $Na_2B_4O_7$ + 0,025% Gelatine-Lösung dargestellt. Die Form der Kurven unterscheidet sich wenig von denjenigen eines umkehrbaren Prozesses. Dieses ist auf die nicht zu geringe Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion zurückzuführen. Die Stufenhöhe, bzw. der Mittelwert der Diffusionsgrenzstromstärke sind zu den Konzentrationen proportional. Die Co^{2+}-Reduktion in den erwähnten Lösungen kann für analytische Zwecke verwendet werden.

Das Halbstufenpotential bei verschiedenen Ionenstärken ist graphisch in den Koordinaten $(\sqrt{\mu}, \sqrt{E_{1/2}})$ in Bild 10 dargestellt. Durch Extrapolation auf $\mu \to 0$ ergibt sich der Wert $E_{1/2 \, \mu \to 0} = 1\,116$ mV.

Nickel. Ni bildet wie auch Kobalt kein Amalgam. Der Bruchwert $(E_{1/2} - E)/\log \frac{i}{i_d - i} = 0{,}110$ gegenüber 0,02955 für den umkehrbaren Prozeß. Das für die Reduktion von Kobalt besprochene bleibt auch für die Reduktion von Ni^{2+} in $2{,}5.10^{-4}$ m Ni^{2+} + 0,104 m H_3BO_3 + 0,0029 m $Na_2B_4O_7$ + 0,028% Gelatine-Lösung gültig. Für a ergibt sich der Wert

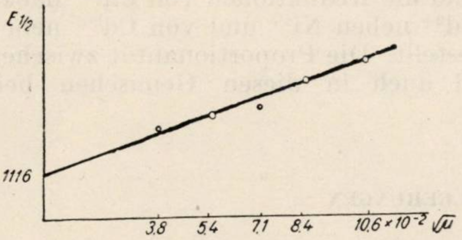


Bild 10

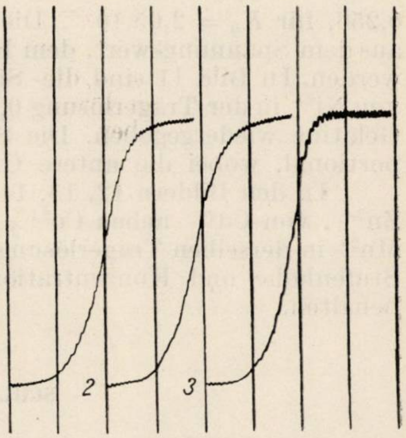


Bild 11

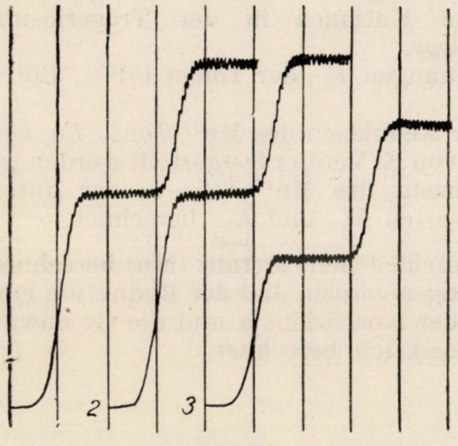


Bild 12

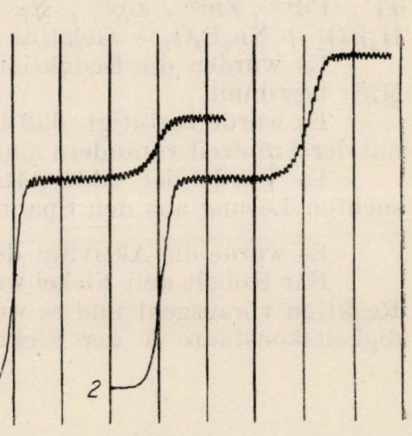


Bild 13

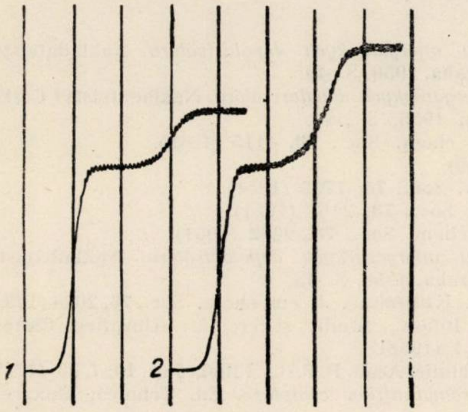


Bild 14

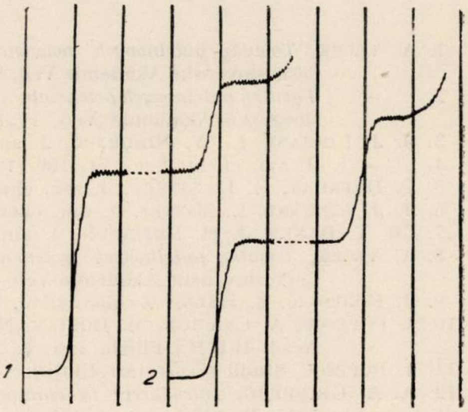


Bild 15

0,256, für $K_0 = 2,05.10^{-7}$. Die Werte der Konstanten K_1 können leicht aus dem Spannungswert, dem Koeffizienten a und dem Wert K_0 abgeleitet werden. In Bild 11 sind die Strom-Spannungskurven für die Reduktion von Ni^{2+} in der Trägerlösung 0,15 m H_3BO_3 + 0,0004 m $Na_2B_4O_7$ + 0,035 % Gelatine wiedergegeben. Die Stufenhöhen sind den Konzentrationen proportional, wobei die untere Grenzkonzentration 5.10^{-5} m beträgt.

In den Bildern 12, 13, 14, 15 sind die Reduktionen von Cd^{2+} neben Zn^{2+}, von Cd^{2+} neben Co^{2+}, von Cd^{2+} neben Ni^{2+} und von Cd^{2+} neben Mn^{2+} in derselben Trägerlösung dargestellt. Die Proportionalität zwischen Stufenhöhe und Konzentration wird auch in diesen Gemischen beibehalten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es wurden die optimalen Bedingungen für die Reduktionen von Tl^+, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}-Kationen in der Trägerlösung H_3BO_3 + $Na_2B_4O_7$ + Gelatine festgelegt.

Es wurden die Reduktionsspannungen $E_{1/2}$ der Ionen Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} bestimmt.

Es wurde bestätigt, daß bei der Reduktion des Mn^{2+}-Ions, $E_{1/2}$ sich mit der Tropfzeit verändern muß, wie von E. Verdier festgestellt worden ist.

Es wurde der Aktivitätskoeffizient des Mn^{2+}-Ions in der untersuchten Lösung aus den Spannungswerten $E_{1/2}$ und $E_{1/2\,\mu\to 0}$ berechnet.

Es wurde die Aktivität des abgeschiedenen Metalls (Mn) berechnet.

Für Kobalt und Nickel wurde angenommen, daß der Reduktion eine Reaktion vorausgeht und es wurden der Koeffizient α und die Geschwindigkeitskonstante K der Elektrodenreaktion berechnet.

LITERATUR

1. A. Vlček, *Tabulky pulvlnovych potencialu anorganickych depolarisátoru.* Nakladatelství Ceskoslovenské Akademie Ved, Praha, 1956, S. 49.
2. — *Tabulky pulvlnovych potencialu anorganickych depolarisátoru.* Nakladatelství Ceskoslovenské Akademie Ved, Praha, 1956, S. 38.
3. J. J. Lingane, L. W. Niedrach, J. am. chem. Soc., **70**, 4115 (1948).
4. — J. am. chem. Soc., **71**, 196 (1949).
5. P. Delahay, G. L. Stiehl, J. am. chem. Soc., **73**, 1755 (1951).
6. J. J. Lingane, L. Meites, J. am. chem. Soc., **73**, 2165 (1951).
7. Ch. V. Banks, J. H. Peterson, J. am. chem. Soc., **73**, 9062 (1951).
8. A. Vlček, *Tabulky pulvlnovych potencialu anorganickych depolarisátoru.* Nakladetelstvi Ceskoslovenské Akademie Ved, Praha, 1956, S. 43.
9. J. Filipovič, Z. Hall, Z. Gasparač, V. Kemencic, J. am. chem. Soc., **76**, 2074 (1954).
10. I. Popescu, A. Crăciun, M. Bostan, N. Iorga, Studii şi cercetări ştiinţifice, Chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iaşi, **9**, *1*, 1 (1958).
11. I. Popescu, Studii şi cercetări ştiinţifice, Chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iaşi, **10**, *1*, 25 (1959).
12. A. A. Grinberg, *Introducere în chimia combinaţiilor complexe.* Ed. Tehnică, Bukarest, 1957, S. 195.

13. P. DELAHAY, COLVIN C. MATTAX, J. am. chem. Soc., **76**, 5314 (1954).
14. P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. Interscience Publishers, New York—London, 1954, S. 278.
15. E. T. VERDIER, Coll. Czech. Chem. Comm., **11**, 216 (1939).
16. I. M. KOLTHOFF, J. J. LINGANE, *Polarography*. Interscience Publishers, New York—London, 1952, S. 205.
17. J. KOUTECKY, Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 597 (1953).
18. P. DELAHAY, J. am. chem. Soc., **75**, 1430 (1953).
19. J. PLIVA, M. SMUTEC, Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 210 (1954).
20. J. WEBER, J. KOUTECKY, Coll. Czech. Chem. Comm., **20**, 980 (1955).
21. J. WEBER, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 1424 (1959).

РАСПАД КРАХМАЛА И КАЗЕИНА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЧНОЙ СЛИЗИ

ЛИА АРНЕТ и ДИТА КОТАРИУ

Роль слизи различных секреций пищеварительного аппарата в процессе пищеварения была до сих пор очень мало изучена. Известно действие, оказываемое слизью слюны для облегчения глотания, а так же защитное действие желудочной слизи на стенках желудка. Что касается прямого или косвенного влияния, оказываемого слизью различного происхождения на энзиматические реакции, участвующие в процессе переваривания пищи, наши сведения весьма скудны. Единственные работы, посвященные этому вопросу, которые нам удалось найти в литературе, — несколько исследований в связи с действием желудочной слизи на пепсин [1], [2], [3], [4], а так же работа [5], в которой указывается на незначительное тормозящее действие слизи на амилазу слюны.

Для более подробного и разностороннего изучения этого вопроса Е. Маковский, действ. член Академии РНР, предложил исследовать роль слизи различных пищеварительных секреций в наиболее важных энзиматических реакциях пищеварения, в различных условиях реакционной среды. По К. М. Быкову, этот вопрос представляет интерес для физиологии пищеварения. В результате проведенной авторами работы было проверено влияние слизи на распад амидона, протекающий под действием амилаз слюны и поджелудочной железы, а так же ее роль при распаде казеина под действием трипсина.

Для проведения исследований было необходимо получить слизь достаточной степени чистоты какой-нибудь из секреций пищеварительного аппарата, чтобы исключить влияние других компонентов данной секреции и, в то же время, избежать усиленного видоизменения препарата, так, чтобы выделенное вещество представлялось бы в виде как можно более приближающемся к природному. Методом, представлявшимся наиболее подходящим для этой цели, являлся метод получения желчной слизи по М. Гото и О. Кимура [6].

К 100 мл воловьей желчи добавляли 4 объема этилового спирта. Полученный осадок центрифугировали, растворяли в 40—45 мл гидроокиси натрия N/10, снова центрифугировали, а затем надосадочную жидкость доводили уксусной кислотой до pH = 4,5. Полученный осадок центрифугировали и промывали несколько раз этиловым спиртом и эфиром. Из полученной слизи приготовляли 2%-ный раствор в дистиллированной воде.

Влияние, оказываемое на амилолиз, изучали, наблюдая при помощи метода Гагедорна-Иенсена, видоизмененного Ч.С. Гейнсом [7], за гидролизом раствора крахмала раствором амилазы слюны (соответственно амилазы поджелудочной железы) в присутствии 2%-ного раствора слизи при 25 и 37°С. Раствор амилазы получали, разбавляя дистилированной водой человеческую слюну, собранную через ватный фильтр в отношении 0,15 мл слюны на 19,85 мл дистиллированной воды. Раствор амилазы поджелудочного сока получали экстрагированием 0,01—0,015 г порошка поджелудочной железы, приготовленного по методу Е. Валдшмидт-Лейца и Р. Виллштеттера [8], в 100 мл воды, с последующей фильтрацией экстракта через складчатый фильтр. Растворы энзима дважды разбавляли, если опыты проводились при 37°С.

Для проведения опытов смешивали 10 мл 0,5%-ного раствора крахмала, 1 мл буферного фосфатного раствора М/15 (pH = 6,8), 0,5 мл раствора 5М хлористого натрия, 1 мл 2%-ного раствора слизи и 1 мл раствора амилаза. Одновременно приготовляли контрольную пробу, в которой раствор слизи заменяли 1 мл дистиллированной воды. Через определенные промежутки времени из обеих реакционных смесей отбирали пробы по 2 мл, в которых определяли количества обладающего восстановительным действием сахара, образовавшегося в результате гидролиза крахмала. В табл. 1 даны результаты опытов, выраженные в мл тиосульфата натрия N/100.

Из полученных данных видно, что в описанных условиях раствор слизи не оказывает никакого влияния на эволюцию амилолиза. Так как реакция происходит в данном случае в гомогенной среде (в отличие

Таблица 1

Протекание амилолиза в присутствии слизи. Цифры представляют число мл тиосульфата натрия N/100, использованных при титровании 2 мл пробы

Время гидролиза в мин	Амилаза слюны		Амилаза поджелудочной железы	
	Среда со слизью	Контрольная проба	Среда со слизью	Контрольная проба
	$t = 25$°С		$t = 25$°С	
1	5,32	5,59	5,78	5,56
30	1,12	1,46	4,13	3,78
	$t = 37$°С		$t = 37$°С	
1	6,09	6,27	6,12	6,08
30	2,61	2,75	3,39	3,39

от организма, где энзиматические реакции происходят обычно в средах, обладающих макрогетерогенным строением), мы сочли нужным, чтобы как можно больше приблизиться к условиям пищеварения in vivo, исследовать влияет ли слизь на амилолиз в присутствии гетерогенных формаций.

С этой целью мы проследили влияние, оказываемое слизью на гидролиз крахмала амилазой слюны и поджелудочной железы в присутствии эмульсии тилуола и масла. Наш метод работы заключался в следующем: в колбе Эрленмейера объемом в 100 мл приготовляют смесь, состоящую из 10 мл 0,5%-ного раствора крахмала, 1 мл буферного фосфорного раствора M/15 (pH = 6,8), 0,5 мл раствора хлористого натрия 5M, 1 мл 2%-го раствора слизи, 1 мл толуола, соответственно, масла и 1 мл раствора амилазы. Одновременно приготовляли смесь, в которой раствор слизи был заменен 1 мл дистиллированной воды. Была также приготовлена и контрольная проба без толуола, в которую вместо раствора слизи вводили 1 мл дистиллированной воды. Все колбы перемешивали при помощи механической мешалки при комнатной температуре и через определенные промежутки времени отбирали пробы по 2 мл, в которых определяли степень гидролиза крахмала. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Протекание амилолиза в присутствии эмульсии толуола и масла со слизью и без нее. Цифры представляют число мл тиосульфата натрия N/100, использованных при титровании 2 мл пробы

Продолжительность гидролиза в мин	Амилаза слюны			Амилаза поджелудочной железы		
	Масло со слизью	Масло без слизи	Контрольная проба	Масло со слизью	Масло без слизи	Контрольная проба
1	5,47	5,70	5,75	5,95	6,06	6.05
30	3,20	3,54	3,62	5,12	5,14	5,25
	Толуол со слизью	Толуол без слизи	Контрольная проба	Толуол со слизью	Толуол без слизи	Контрольная проба
1	5,24	5,41	5,45	5,54	5,94	5,79
30	1,74	2,74	1,83	4,24	5,28	4,04

При изучении полученных данных констатируется, что масляная эмульсия нисколько не влияет на аминолиз. В этом случае даже добавление раствора слизи не изменяет протекание энзиматической реакции; гидролиз остается без изменения как в контрольной пробе без слизи и без масляной эмульсии, так и в средах, содержащих эмульсию, в присутствии или отсутствии слизи. Наоборот, в случае толуоловой эмульсии, выявляется явное влияние гетерогенной среды на энзиматическую реакцию, а именно торможение амилолиза. Присутствие раствора слизи в гетерогенной среде оказывает значительное влияние

на протекание энзиматической реакции, сильно уменьшая или даже аннулируя тормозящее действие толуоловой эмульсии.

Результаты представляют интерес, если принять во внимание данные, полученные в предыдущих работах [9], [10], [11], [12], согласно которым тормозящее действие толуоловой эмульсии вызвано влиянием, оказываемым поверхностью эмульгированных капель на молекулы энзима, проникшие в сферу их действия. В предыдущих работах было также показано, что некоторые вещества, входящие в неподдающуюся омылению часть природных липидов, как например холестерин — могут в гетерогенной среде действовать на уровне поверхностей раздела между липидами и водой, изменяя их свойства и тем самым уменьшая эффект торможения исследуемых энзиматических реакций. Из данных полученных в случае слизи вытекает, что последняя может играть роль подобную роли веществ типа холестерина, изменяя свойства контактных поверхностей среды и, таким образом, влиять на протекание энзиматической реакции. Слизь действует в случае амилолиза лишь в присутствии гетерогенных поверхностей, являющихся с точки зрения протекания реакции, активными, как например поверхность эмульсированных капель толуола; вместе с тем она нисколько не влияет на реакцию в смысле ее торможения или стимулирования, если находится в присутствии безразличных к данной энзиматической реакции поверхностей, как например — маслянной эмульсии, не влияющей на распад амидона под действием амилазы слюны и поджелудочной железы.

Влияние, оказываемое желчной слизью на протеолиз, исследовали путем изучения гидролиза раствора казеина под действием трипсина в присутствии желчной слизи и без нее. Опыты проводились следующим образом: приготовляли 5%-ный раствор технического казеина, в присутствии фосфатного буферного раствора М/15 (pH = 7,8) и 0,6%-ного раствора кристаллического трипсина Мерка, в дистиллированной воде. Раствор желчной слизи приготовляли по описанному выше методу [6]. Для каждого опыта использовали 4 мл казеина, 4 мл энзима и 2 мл раствора слизи. Одновременно приготовляли контрольную пробу, в которой раствор слизи заменяли 2 мл дистиллированной воды. Приготовляли также контрольные пробы субстрата без энзима, со слизью и без нее, а также пробы энзима без субстрата, со слизью и без нее, сохраняя указанные выше пропорции.

Триптический гидролиз исследовали при 38°С; начальную точку определяли сейчас же после добавления энзима, а затем повторяли определение спустя 24 часа после добавления энзима; применяли параллельно метод Сёренсена [13] и метод Ван-Слайка, видоизмененный Туверкаловым (цитируется по [14]). Полученные результаты, выраженные в мг азота для метода Ван-Слайка и в мл гидроокиси натрия N/10 для метода Сёренсена, представлены в таблице 3.

Из приведенных данных вытекает, что желчная слизь не оказывает никакого влияния на активность трипсина (по крайней мере в условиях наших опытов). Представлялось интересным, как и в случае реакции протеолиза, проследить за действием слизи на распад казеина

под действием трипсина в присутствии гетерогенных образований, тем более, что влияние подобных структур на активность трипсина не было до сих пор исследовано.

Таблица 3

Протекание протеолиза в присутствии слизи. Для метода Сёренсена цифры представляют мл NaOH N/10, использованные для титрования 4 мл пробы. Для метода Ван-Слайка цифры представляют мг N в 0,5 мл. пробы

№№/пп	Метод Сёренсена				Метод Ван-Слайка			
	Среда со слизью		Контрольная проба		Среда со слизью		Контрольная проба	
	Начальная точка	24 час.	Начальная точка	24 час.	Начальная точка	24 час.	Начальная точка	24 час.
1	0,66	0,95	0,62	0,96	0,15	0,30	0,18	0,31
2	0,65	0,93	0,60	0,91	0,18	0,31	0,17	0,33
3	0,56	0,97	0,60	1,08	0,20	0,30	0,20	0,32
4	0,66	1,02	0,66	1,02	0,22	0,35	0,21	0,35
5	0,56	0,82	0,54	0,85	0,21	0,26	0,18	0,25

С этой целью мы проследили за влиянием, оказываемым слизью на гидролиз казеина в присутствии толуоловых и масляных эмульсий. Из полученных данных следует, что в обоих случаях не констатируются изменения протекания протеолиза. Добавление раствора слизи не изменяет в данных условиях протекания энзиматической реакции, которое происходит одинаково, как в контрольных пробах, без слизи и эмульсии, так и в средах, содержащих эмульсию, со слизью или без нее.

Из выполненных исследований вытекает, что выделенная из желчи слизь не оказывает влияния на распад крахмала под действием амилазы слюны и поджелудочной железы, а также на распад казеина под действием трипсина в условиях гомогенной реакционной среды. В присутствии толуоловой эмульсии слизь значительно ослабляет тормозящее действие, оказываемое поверхностью эмульгированных капель на амилолиз. Не исключена возможность, что находящаяся в различных секрециях пищеварительного тракта слизь влияет на поведение по отношению к некоторым энзимам и, в особенности, по отношению к амилазе, некоторых контактных поверхностей, возникающих в среде во время процесса пищеварения.

Институт Биохимии Академии РНР

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Bradley, M. Hodges, *The effect of mucin and mucinoids on peptic digestion*, J. Lab. Chim. Med., **20**, 165 (1934), по C. A., 1869[2] (1935).
2. E. A. Zaus, L. S. Fosdick, *The antipeptic influence of gastric mucin*, Am. J. Digestive Diseases Nutrition, **1**, 177 (1934), по C. A., 7347[5] (1935).

3. D. SCHOCK, S. J. FOGELSON, *Peptic inhibition*, Proc. Soc. Expl. Biol. Med., **50**, 304 (1942), по C. A., 5225[1] (1942).
4. N. G. HEATLEY, *Does mucin inhibit the action of pepsin?*, Quest. J. Exptl. Physiol., **41**, 25 (1956), по C. A., 5798 c (1956).
5. F. KAPATSCHEK, S. VIDELA, *Some properties of the salivary enzymes*, Rev. Sud-Americana endocrinol., immunol., quimioterap., **21** 510 (1938), по C. A., 9112[9] (1938).
6. M. GOTO, S. KIMURA, *The inhibitory effect against influenza hemagglutination of a mucoprotein-like substance from ox bile*, Virus (Japan), **2**, 6 (1952), по C. A., 15020 i (1955).
7. CH. S. HANES, *An application of the method of Hagedorn-Jensen to the determination of larger quantities of reducinq sugars*, Biochem. Journ., **23**, 99 (1929).
8. E. WALDSCHMIDT-LEITZ, R. WILLSTÄTTER, *Über Pankreas-Lipase*, Ztschr. f. phys. Chemie, **125**, 132 (1922).
9. V. GHEORGHE, *Acțiunea hidrocarburilor ca fază lipoidică nemiscibilă cu apa și a unora dintre componentele nesaponifiabilului lipoizilor naturali asupra activității catalazei hepatice de porc*, Comunicările Acad. R.P.R., **2**, *1*, 35 (1952).
10. E. MACOVSCHI, V. GHEORGHE, *Acțiunea hidrocarburilor ca fază lipoidică nemiscibilă cu apa și a unora dintre componentele nesaponifiabilului lipoizilor naturali asupra activității catalazei hepatice de cal*, Bul. științific, **4**, *3*, 473 (1953).
11. E. MACOVSCHI, C. PRETORIAN, *Acțiunea toluenului și a unora dintre componentele nesaponifiabilului lipoizilor naturali asupra activității polifenoloxidazei din cartofi*, Comunicările Acad. R.P.R., **1**, *11—12*, 1063 (1951).
12. E. MACOVSCHI, L. ARNET, *Acțiunea unor emulsii și a cholesterolului coloidal asupra activității amilazei din malț*, Studii și cercetări de biochimie, **2**, *1*, 7 (1959).
13. I. MANTA, AL. CIPLEA, *Metodele laboratorului clinic*, 1947, 257.
14. А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ, Н. И. ПРОСКУРЯКОВ, *Практическое руководство по биохимии растений*, Москва, 1951, 128.

ON THE MECHANISM OF MASS TRANSFER BETWEEN A CONTINUOUS PHASE AND ANOTHER ONE DISPERSED IN IT *)

I. INTERFACIAL RESISTANCE

BY

E. RUCKENSTEIN

Numerous experimental results concerning extraction or distillation [1], [2], [3], [4], [5], [6], show that the presence of capillarily active substances introduces a supplementary resistance to the mass transfer between the continuous phase and a drop or bubble passing through it, this resistance being called interfacial resistance. In order to explain qualitatively this phenomenon, two standpoints were used. In one of these it is assumed that the molecules of capillarily active substance, adsorbed on the interface introduce a "barrier" and therefore a supplementary resistance to the mass transfer. The name of interfacial resistance given to this phenomenon is related with this theory. From the other qualitative standpoint it is assumed that the presence of the capillarily active substance modifies the hydrodynamic conditions in the vicinity of the interface, without however specifying what these modifications are. The aim of this paper is to show that a hydrodynamic model of the process can lead to equations which explain to a great extent the experimental results obtained in the literature.

The experiments carried out by A. V. Gorodetskaia [7] and R. A. Hartunian and W. R. Sears [8] in connection with the velocity of the air bubbles in ordinary water can be brought as an argument in support of a model with a hydrodynamic character. It is ascertained that in ordinary water the velocity of the bubble can be computed up to Reynolds numbers of about 300 by means of the equations valid for solid spheres **). This

*) This paper synthetises two notes published in Revista de Chimie, 1959, *10*, 500, 757.

**) Beyond this value of Reynolds number the bubble begins to deform ; therefore the resistance to advance increases and its velocity decreases more than that of a solid sphere.

behaviour of the air bubbles was explained by Gorodetskaia, by the adsorbtion of the traces of capillarily active substance on the interface. Therefore the adsorbtion of the capillarily active substances on the interface causes it to behave from a hydrodynamic standpoint like a solid surface and therefore the velocity of the liquid with respect to the centre of the sphere to be null at the interface. This is due to the reduced mobility of the adsorbed layer on an interface occupied by capillarily active substances. If therefore the quantity of the capillarily active substance is sufficiently large, the tangential component of the velocity of the continuous phase with respect to the centre of the sphere, becomes equal to zero at the interface. The more the purity of the water increases (through one or several distillations), the more the velocity of the bubbles increases in comparison with that of the solid spheres. In this case the interface behaves like a fluid surface, at which the tangential component of the velocity of the continuous phase with respect to the centre of the sphere is different from zero. The qualitative explanation of the resistance opposed to the mass transfer by the capillarily active substances, must be linked to the fact, that in systems having such impurities in sufficiently large quantities, their adsorbtion on the interface causes the interface to behave like a solid surface, in which case the tangential component of the relative velocity of the continuous phase with respect to the centre of the drop is zero at the interface of the drop and varies rapidly with the distance to the interface. In systems without capillarily active impurities, the tangential component of the relative velocity of the continuous phase with respect to the centre of the drop is different from zero at the interface and varies slowly with the distance to the interface (the liquid of the continuous phase slides on the surface of the drop). Hereafter, equations are established for the continuous phase mass transfer coefficient from a single bubble. In these equations there appears a parameter which takes into account the structure of the interface. This computation leads to the conclusion, in agreement with the experiment, that the mass transfer coefficient is larger in pure systems (without capillarily active impurities) than in systems where such impurities exist.

I. CASE WHEN Re < 1

I. *a*. The hydrodynamic problem

For Re < 1, the inertia forces can be neglected in comparison with the friction forces and the Navier-Stokes equation takes the form

$$\text{grad } p = \mu \Delta \vec{V}, \tag{1}$$

where $\vec{V}$ represents the velocity vector, p the pressure and μ the dynamic viscosity.

The continuity equation

$$\operatorname{div} \vec{V} = 0 \tag{2}$$

must be added to equation (1).

A computation method quite similar to the one used in the case of a fluid motion over a solid sphere (see Lamb [9]), leads, for the radial v_r and tangential v_θ components of the relative velocity in continuous phase with respect to the centre of the drop to

$$v_r = \left(\frac{A}{r^3} + \frac{B}{r} + C + Dr^2\right) \cos \theta \tag{3}$$

$$v_\theta = \left(\frac{A}{2r^3} - \frac{B}{2r} - C - 2Dr^2\right) \sin \theta, \tag{4}$$

r being the distance to the centre of the sphere and θ, the angle made by the vector radius with the vertical directed in the sense of motion of the drop.

The constants A, B, C and D can be determined by means of the boundary conditions

$$v_r \to -U \cos \theta \qquad r \to \infty \tag{5}$$

$$v_\theta \to U \sin \theta \qquad r \to \infty \tag{6}$$

$$v_r \to 0 \qquad r \to R \tag{7}$$

$$v_\theta \to u_0 \sin \theta \qquad r \to R, \tag{8}$$

R being the radius, U the velocity of the bubble and u_0 the velocity of the continuous phase at the interface with respect to the centre of the bubble for $\theta = \frac{\pi}{2}$.

The first two conditions lead to

$$D = 0, \qquad C = U$$

and the last two

$$\frac{A}{R^3} + \frac{B}{R} - U = 0$$

$$\frac{A}{2R^3} - \frac{B}{2R} + U = u_0.$$

Therefore

$$A = R^3\left(u_0 - \frac{U}{2}\right)$$

and

$$B = R\left(\frac{3U}{2} - u_0\right).$$

Hence

$$v_r = \left[\left(u_0 - \frac{U}{2}\right)\frac{1}{\left(1+\frac{y}{R}\right)^3} + \left(\frac{3U}{2} - u_0\right)\frac{1}{1+\frac{y}{R}} - U\right]\cos\theta \tag{9}$$

$$v_\theta = \left[\frac{u_0 - \frac{U}{2}}{2}\,\frac{1}{\left(1+\frac{y}{R}\right)^3} - \left(\frac{3U}{4} - \frac{u_0}{2}\right)\frac{1}{1+\frac{y}{R}} + U\right]\sin\theta, \tag{10}$$

where $y \equiv r - R$.

I. *b*. Solution of the transfer equation

The mass transfer equation can be written for this case in the form

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\,\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{D}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r}\right), \tag{11}$$

D being the diffusion coefficient and c the molar concentration of the diffusing component. Hereafter the right member of equation (11) will be approximated by $D\,\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}$. Since $\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}$ is of the order of magnitude of $\frac{\Delta c}{\delta^2}$, δ being the thickness of the diffusion boundary layer and $\frac{2}{r}\,\frac{\partial c}{\partial r}$ of the same order of magnitude as $\frac{2\,\Delta c}{(R+\delta)\,\delta}$, such an approximation is possible if $\delta \ll R$. Therefore, the equation

$$v_r \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{v_\theta}{R}\,\frac{\partial c}{\partial \theta} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \tag{12}$$

will be used instead of equation (11).

But in the immediate vicinity of the interface, expressions simpler than (10) and (11) can be used for the components of the velocity, since in this region

$$(R + y)^n \approx R^n\left(1 + n\,\frac{y}{R}\right)\cdot \tag{13}$$

For the v_θ component of the velocity one thus obtains

$$v_\theta \approx \left[u_0 + \frac{y}{R}\left(\frac{3}{2}\,U - 2u_0\right)\right]\sin\theta. \tag{14}$$

The boundary conditions for the concentration c are

$$c = C_i \qquad \text{for } y = 0 \tag{15}$$

$$c = C \qquad \text{for } y = \infty. \tag{16}$$

The solution of equation (12) for the boundary conditions (15) and (16) is a difficult problem. Therefore an approximate method of computation will be used which, on other occasions has led to results very close to those obtained by more exact methods. This method of computation consists in transforming equation (12) in an integral equation, and approximating in this later equation the concentration by means of a polynomial.

Let us denote by δ the value of y for which $c \approx C$, and integrate equation (12) with respect to y from 0 to δ

$$\int_0^\delta \left(v_r \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{v_\theta}{R} \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) dy = -D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} \cdot \tag{17}$$

However

$$\frac{1}{R} \int_0^\delta v_\theta \frac{\partial c}{\partial \theta} dy = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\delta v_\theta c dy - \frac{1}{R} (v_\theta c)_{y=\delta} \frac{\partial \delta}{\partial \theta} - \frac{1}{R} \int_0^\delta c \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} dy$$

$$\int_0^\delta v_r \frac{\partial c}{\partial y} dy = (v_r c)_{y=\delta} - \int_0^\delta c \frac{\partial v_r}{\partial y} dy$$

and the continuity equation

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (v_\theta \sin \theta) + R \frac{\partial}{\partial y} v_r \sin \theta, \tag{18}$$

leads to

$$v_r = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\delta v_\theta dy + \frac{(v_\theta)_{y=\delta}}{R} \frac{\partial \delta}{\partial \theta} - \frac{1}{R} \operatorname{ctg} \theta \int_0^\delta v_\theta dy.$$

Equation (17) can therefore be written in the form (for further details see paper [10]).

$$-D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\delta (c - C)\, v_\theta dy + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{R} \int_0^\delta (c - C)\, v_\theta dy. \tag{19}$$

For the concentration c the 4th degree polynomial

$$\frac{c - C}{C_i - C} = 1 - 2 \frac{y}{\delta} + 2 \left(\frac{y}{\delta} \right)^3 - \left(\frac{y}{\delta} \right)^4 \tag{20}$$

is used, whose coefficients were computed in such a manner that

$$c_{y=0} = C_i\,; \quad c_{y=\delta} = C\,; \quad \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=\delta} = 0\,; \quad \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right)_{y=\delta} = 0.$$

Using equation (20) for the concentration c and equation (14) for the tangential component of the velocity, equation (19) leads to

$$\frac{d\,\dfrac{\delta}{R}}{d\theta} = \frac{\dfrac{2}{\mathrm{Pe}'\sin\theta}\,\dfrac{R}{\delta} - \left\{\dfrac{3}{5}\,\dfrac{\delta}{R}\,\dfrac{u_0}{U} + \dfrac{2}{15}\left(\dfrac{\delta}{R}\right)^2\left(\dfrac{3}{2} - 2\,\dfrac{u_0}{U}\right)\right\}\mathrm{ctg}\,\theta}{\dfrac{3}{10}\,\dfrac{u_0}{U} + \dfrac{2}{15}\,\dfrac{\delta}{R}\left(\dfrac{3}{2} - 2\,\dfrac{u_0}{U}\right)}, \tag{21}$$

where

$$\mathrm{Pe}' \equiv \frac{UR}{D}.$$

For sufficiently small values of $\frac{u_0}{U}$, equation (21) takes the form

$$\sin\theta\,\frac{d\,\dfrac{\delta}{R}}{d\theta} = \frac{10}{\mathrm{Pe}'}\left(\frac{R}{\delta}\right)^2 - \frac{\delta}{R}\cos\theta, \tag{22}$$

which coincides with the one established for a solid sphere in paper [10]. Equation (21) allows to specify for which value of $\frac{u_0}{U}$ equation (22) can be used in the case of a drop.

In order to approximate equation (21) by equation (22), it is necessary that

$$\frac{u_0}{U}\left(\frac{3}{5} - \frac{4}{15}\,\frac{\bar{\delta}}{R}\right) \ll \frac{1}{5}\,\frac{\bar{\delta}}{R}. \tag{23a}$$

$\bar{\delta}$ represents an average value of the thickness δ of the diffusion boundary layer on the whole surface of the sphere. Since on the other hand, in the case under study, it has been considered that $\frac{\bar{\delta}}{R} \ll 1$, the inequality (23*a*) can finally be written

$$\frac{u_0}{U} \ll \frac{\bar{\delta}}{R}, \tag{23b}$$

where, according to equation (27).

$$\frac{\bar{\delta}}{R} \equiv \frac{1}{\mathrm{Nu}'} = \frac{1}{0.653}\,\mathrm{Pe}'^{-1/3}.$$

By integrating equation (22), one obtains (see [10])

$$\frac{\delta}{R} = \frac{[7\cdot 5\,(2\theta - \sin 2\theta)]^{1/3}}{\sin\theta}. \tag{24}$$

The mass transfer in unit time at the surface of the sphere can be computed by means of

$$I = -D\int_0^\pi \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} 2\,\pi R^2 \sin\theta\, d\theta \tag{25}$$

and the mass transfer coefficient k, from equation

$$I = k4\pi R^2 (C_i - C). \tag{26}$$

In this case, equation

$$\text{Nu}' \equiv \frac{kR}{D} = 0.653\ \text{Pe}'^{1/3} \tag{27}$$

is obtained for k (see [10]).

For sufficiently large values of $\frac{u_0}{U}$, namely when

$$\frac{3}{10}\frac{u_0}{U} \gg \frac{2}{15}\frac{\bar{\delta}}{R}\left(\frac{3}{2} - 2\frac{u_0}{U}\right), \tag{28a}$$

equation (21) can be approximated by

$$\frac{\delta}{R}\frac{d\frac{\delta}{R}}{d\theta} = \frac{20}{3\ \text{Pe}'\sin\theta}\frac{U}{u_0} - 2\left(\frac{\delta}{R}\right)^2 \text{ctg}\,\theta. \tag{29}$$

If we make the change of function

$$X = \left(\frac{\delta}{R}\right)^2,$$

equation (29) takes the form

$$\frac{dX}{d\theta} = \frac{40}{3}\frac{1}{\text{Pe}'\sin\theta} - 4\,X\,\text{ctg}\,\theta \tag{30}$$

which, by integration, leads to

$$X = \sin^{-4}\theta\left(C_1 + \frac{40}{3}\frac{1}{\text{Pe}'}\left(\frac{\cos^3\theta}{3} - \cos\theta.\right)\right)\cdot \tag{31}$$

The integration constant C_1 is determined by imposing the condition that the thickness δ of the boundary diffusion layer should tend to a finite value when $\theta \to 0$. Finally

$$\frac{\delta}{R} = \left(\frac{40}{9}\right)^{1/2} \text{Pe}'^{-1/2}\left(\frac{u_0}{U}\right)^{-1/2} \frac{(\cos^3\theta - 3\cos\theta + 2)^{1/2}}{\sin^2\theta} \tag{32}$$

is obtained.

Equation (32) allows to compute by means of equations (25) and (26) the value of the transfer coefficient. A simple computation leads for this quantity to the equation

$$\mathrm{Nu}' \equiv \frac{kR}{D} = 0.635 \left(\frac{u_0}{U}\right)^{1/2} \mathrm{Pe}'^{1/2}. \tag{33}$$

Equation (33) can be used as long as the inequality (28), which can also be written in the form

$$\frac{u_0}{U} \gg \frac{\frac{1}{5}\,\frac{\bar{\delta}}{R}}{\frac{3}{10} + \frac{4}{15}\,\frac{\bar{\delta}}{R}}, \tag{28b}$$

is satisfied.

Taking also into account the fact that the whole computation performed so far is valid only if $\frac{\delta}{R} \ll 1$, the inequality (28*b*) acquires the form

$$\frac{u_0}{U} \gg \frac{\bar{\delta}}{R}, \tag{34}$$

where

$$\frac{\bar{\delta}}{R} = 1.58 \left(\frac{u_0}{U}\right)^{-1/2} \mathrm{Pe}'^{-1/2}.$$

If instead of using adimensional groups in which there appears the radius of the drop or bubble, we use adimensional groups in which there appears the diameter, the equations established above become

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{2kR}{D} = 1.037\,\mathrm{Pe}^{1/3} \quad \text{for} \quad \frac{u_0}{U} \ll \frac{\bar{\delta}}{R} = 1.53\,\mathrm{Pe}'^{-1/3} \tag{35}$$

and

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{2kR}{D} = 0.895 \left(\frac{u_0}{U}\right)^{1/2} \mathrm{Pe}^{1/2} \quad \text{for} \quad \frac{u_0}{U} \gg \frac{\bar{\delta}}{R} = 1.58 \left(\frac{u_0}{U}\right)^{-1/2} \mathrm{Pe}'^{-1/2}$$

where

$$\mathrm{Pe} \equiv \frac{2RU}{D}.$$

For the ratio $\frac{u_0}{U}$, if $\mathrm{Re} < 1$, the following equation [11], was established :

$$\frac{u_0}{U} = \frac{1}{2}\,\frac{\mu}{\mu + \mu' + \gamma_1},$$

μ being the dynamic viscosity of the continuous phase, μ' the dynamic viscosity of the dispersed phase, and γ_1 a magnitude given by the equation

$$\gamma_1 = \frac{2}{3}\frac{\Gamma_0^2 \mathfrak{R} T}{\alpha R c_0}\frac{\partial c_0}{\partial \Gamma_0}. \tag{36}$$

In equation (36), Γ_0 represents the number of mols of capillarily active substance adsorbed on the unit surface at thermodynamic equilibrium, c_0 the molar concentration of the capillarily active substance in the continuous phase, T — the temperature (°K), $\mathfrak{R}$ — universal constant of gases. The quantity α is defined by

$$\alpha = \frac{\partial P}{\partial \Gamma} - \frac{\partial Q}{\partial \Gamma},$$

where P represents the number of mols of capillarily active substance desorbed from the unit surface (interface) in the time unit, Q the number of mols of capillarily active substance adsorbed on the unit surface in the time unit and Γ the molar concentration on the unit surface (interface) of the capillarily active substance. If the quantity of capillarily active substance adsorbed is large enough, so that $\gamma_1 \gg \mu + \mu'$ the interface behaves like a solid boundary and the value obtained for the mass transfer coefficient is smaller than if capillarily active substances were not adsorbed on the interface. The interfacial resistance, which appears as a result of the adsorbtion on the interface, is therefore due to the hydrodynamic modifications caused by the interface in its immediate vicinity. The author also notes the fact that, since γ_1 does not depend on the superficial tension, the transfer coefficient in its turn, does not directly depend on the superficial tension. But there is a certain parallelism between the transfer coefficient and the superficial tension, since through the adsorbtion on the interface of the capillarily active substances, both the superficial tension and the mass transfer coefficient decrease. It is to be presumed that, owing to this fact, both in the case of the rectification of mixtures and in the case of extraction (even in mixtures, without capillarily active substances), the value of the transfer coefficient must also depend on the direction in which this transfer takes place. If the concentration of the component with a larger superficial tension, is larger at the interface than in the bulk of the continuous phase, the transfer coefficient is larger than in the opposite case.

II. CASE WHEN RE $\gg$ 1

For Reynolds' numbers $\gg 1$ the problem under study will be solved in an extremely approximate way, which constitutes an extension of the computation method used in the penetration theory. In the penetration theory [12] it is assumed that a liquid element comes in contact with the drop or bubble, at the upper stagnation point, it slides on the surface of the bubble like a solid "particle" and detaches itself from the

bubble at the point diametrically opposed. But in order that this element of liquid may slide on the surface of the bubble, it is necessary that the velocity of the liquid should slowly vary with the distance to the surface of the bubble, therefore, that this surface should behave like a fluid interface. Since this occurs only in the absence of capillarily active substances, there follows that the penetration theory can be used in pure systems.

If t represents the time measured from the moment in which the considered element of fluid reaches the bubble, and y the distance to the surface of the bubble, then in this liquid element

$$\frac{\partial c}{\partial t} \equiv U \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \cdot \tag{37}$$

Since

$$c = C \quad \text{for} \quad t = 0$$

and

$$c = C_i \quad \text{for} \quad y = 0,$$

one obtains

$$\frac{c - C_i}{C - C_i} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{y}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\mu^2} \, d\mu.$$

For the average value of the transfer coefficient during the time τ as long as the contact between the element of liquid and the bubble lasts, one obtains

$$k = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{D}{\tau}\right)^{1/2} \equiv \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{DU}{x_0}\right)^{1/2}, \tag{38}$$

where

$$\tau = \left(\frac{2R}{U}\right) \quad \text{or} \quad x_0 = 2\,R. \tag{39}$$

In the case under study one must take into account the fact that in the liquid element which comes into contact with the bubble, a profile of velocities is formed and that the velocity of the continuous phase with respect to the centre of the sphere, is different from zero at the interface. A computation method similar to that used by Potter [13] for the case of a fluid flowing along a plane fluid surface with the component of the velocity different from zero at this surface, leads, for the local mass transfer coefficient k_x, to

$$\frac{k_x x}{D} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{74 + 115 \dfrac{u_0}{U}}{630} \right)^{1/2} \left(\frac{Ux}{\nu}\right)^{1/2}, \tag{40}$$

where σ is given by

$$\frac{630\,\sigma^2}{74+115\,\frac{u_0}{U}}\left\{\frac{3}{10}\,\frac{u_0}{U}+\left(1-\frac{u_0}{U}\right)\left[\frac{2}{15}\,\sigma-\frac{3}{140}\,\sigma^3+\frac{1}{180}\,\sigma^4\right]\right\}=\mathrm{Pr}^{-1} \quad (41)$$

and $\mathrm{Pr}\equiv\frac{\nu}{D}$, ν being the kinematic viscosity.

The average value of the mass transfer coefficient on the distance x_0 is given by the expression

$$\frac{kx_0}{D}=\frac{2}{\sigma}\left(\frac{74+115\,\frac{u_0}{U}}{630}\right)^{1/2}\left(\frac{Ux_0}{\nu}\right)^{1/2}. \quad (42)$$

The distance x_0 will be estimated by means of equation (39). As an argument in support of this manner of evaluation of x_0 one can also bring the fact that for the extreme conditions $\frac{u_0}{U}\to 0$ and $\frac{u_0}{U}\to 1$ one obtains for k equations which do not essentially differ from those obtained for these extreme cases by means of more precise methods.

Indeed, for $\frac{u_0}{U}=0$ equation (42) leads to

$$\frac{2Rk}{D}=0\cdot69\left(\frac{2RU}{\nu}\right)^{1/2}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3} \quad (43)$$

and for $\frac{u_0}{U}\approx 1$ to equation

$$\frac{2Rk}{D}\approx 1\cdot1\left(\frac{2RU}{\nu}\right)^{1/2}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/2}. \quad (44)$$

A more accurate method of computation [10] leads for solid spheres to the result

$$\frac{2Rk}{D}=0\cdot8\left(\frac{2RU}{\nu}\right)^{1/2}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}, \quad (45)$$

which differs slightly from equation (43).

It is also mentioned that equation (44) coincides with equation

$$\frac{2Rk}{D}=1\cdot13\left(\frac{2RU}{\nu}\right)^{1/2}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/2}, \quad (46)$$

which is obtained by means of the penetration theory, or by means of a more precise computation method [11], [14]. It is therefore plausible

that equation (47), although derived according to very approximate considerations, should not give results too remote from the real ones.

$$\frac{2Rk}{D} = \frac{2}{\sigma}\left(\frac{74 + 115\,\frac{u_0}{U}}{630}\right)^{1/2}\left(\frac{2RU}{\nu}\right)^{1/2}. \tag{47}$$

If we put

$$\sigma = \mathrm{Pr}^{-n},$$

equation (47) can be written

$$\frac{2Rk}{D} = 2\mathrm{Pr}^{n}\left(\frac{74 + 115\,\frac{u_0}{U}}{630}\right)^{1/2}\left(\frac{2RU}{\nu}\right)^{1/2}. \tag{48}$$

The exponent n is comprised between $\frac{1}{3}$ and $\frac{1}{2}$ and is dependent on the ratio $\frac{u_0}{U}\cdot$ This exponent is equal to $\frac{1}{2}$ if in the liquid element coming into contact with the bubble, the velocity of the liquid with respect to the centre of the sphere, varies slowly enough with the distance to the interface and approaches the other boundary value $\frac{1}{3}$ if this velocity varies rapidly enough with the distance to the interface; when this velocity is equal to zero at the interface, $n = \frac{1}{3}\cdot$

If for $\mathrm{Re} < 1$ an equation could be determined for $\frac{u_0}{U}$ it meets considerable difficulties when $\mathrm{Re} \gg 1$, difficulties which could not be overcome.

Equation (47) can be used to interpret certain experimental results recently obtained by Boye-Christensen and Terjesen [15]. These authors have ascertained that Nusselt's numbers in pure systems is about 3 times larger than in systems which contain a sufficiently large quantity of capillarily active substances (for equal Reynolds numbers).

Since the order of magnitude of the $\frac{\nu}{D}$ ratio in a liquid is of about 10^3 there results that $\mathrm{Pr}^{1/2} \approx 33$ and $\mathrm{Pr}^{1/3} \approx 10$ and, therefore equation (47) confirms the experimental results mentioned above.

In the paper of G. Boye Christensen and S. Terjesen, there is experimental material from which, by means of the above-mentioned equation (47), we can obtain certain information in connection with the ratio $\frac{u_0}{U}\cdot$

By working out the experimental data, the curve in figure 1 is obtained. The computation was made: *a*) for the case of the extraction of orto-nitrophenol from an aqueous solution which also contained c_0

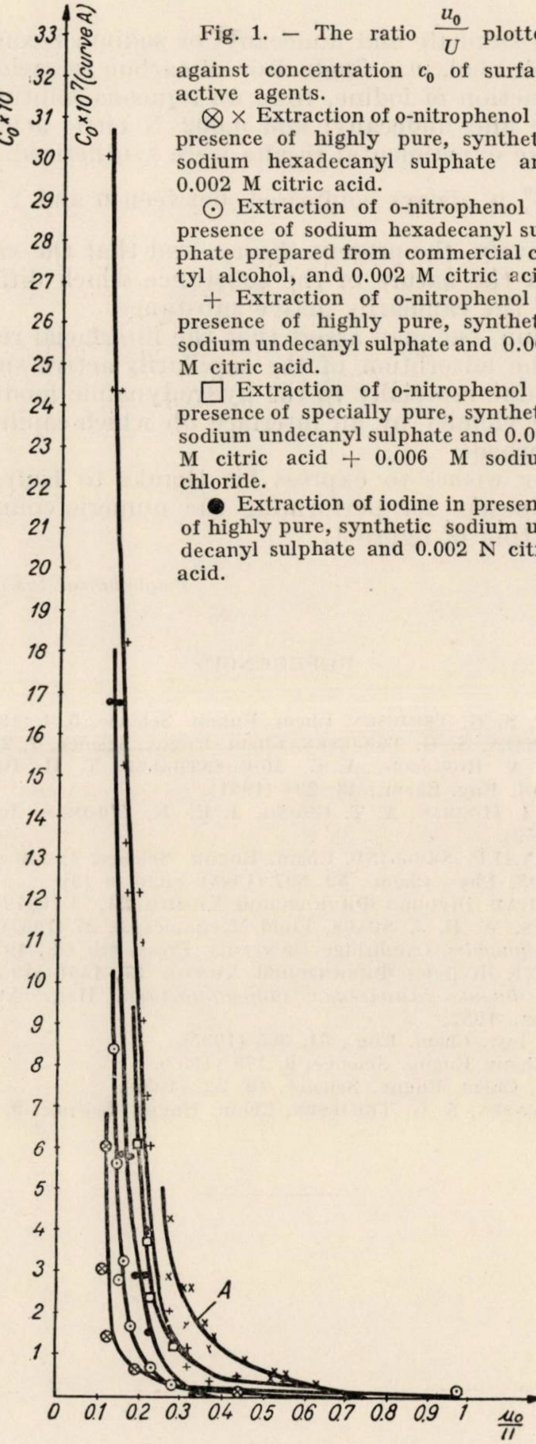


Fig. 1. — The ratio $\frac{u_0}{U}$ plotted against concentration c_0 of surface active agents.

⊗ × Extraction of o-nitrophenol in presence of highly pure, synthetic sodium hexadecanyl sulphate and 0.002 M citric acid.

⊙ Extraction of o-nitrophenol in presence of sodium hexadecanyl sulphate prepared from commercial cetyl alcohol, and 0.002 M citric acid.

\+ Extraction of o-nitrophenol in presence of highly pure, synthetic sodium undecanyl sulphate and 0.002 M citric acid.

□ Extraction of o-nitrophenol in presence of specially pure, synthetic sodium undecanyl sulphate and 0.002 M citric acid + 0.006 M sodium chloride.

● Extraction of iodine in presence of highly pure, synthetic sodium undecanyl sulphate and 0.002 N citric acid.

mol/liter sodium sulphate and undecanyl or sodium hexadecanyl sulphate and 0.002 M citric acid, in a single drop of carbon tetrachloride ; *b*) for the case of the extraction of iodine, from an aqueous solution in presence of sodium sulphate and undecanyl and 0.002 N citric acid. From figure 1 in which all these experimental results were synthetized, it is ascertained that the ratio $\frac{u_0}{U}$ is always comprised between 0 and 1 which confirms at least qualitatively, the present theory, and that the value of this ratio depends both on the nature of the substance which diffuses and on the concentration of the capillarily active substance.

In conclusion, one may assert that the interfacial resistance appears as a result of the adsorbtion of the capillarily active substances on the interface and is due especially to the hydrodynamic modifications caused in its immediate vicinity by an interface on which capillarily active substances are adsorbed.

The author wishes to express his thanks to Eufrosina Kraft and Mihai Constantinescu for performing the numeric computations which enabled the plotting of figure 1.

Polytechnical Institute Bucharest

REFERENCES

1. K. P. Lindland, S. G. Terjesen, Chem. Engng. Science, **5**, 1 (1956).
2. G. Boye-Cristensen, S. G. Terjesen, Chem. Engng. Science, **7**, 222 (1958).
3. F. B. West, P. A. Robinson, A. C. Morgenthaler, T. R. Beck, D. K. Mc Gregor, Ind. Eng. Chem., **43**, 234 (1951).
4. F. B. West, A. I. Herman, A. T. Chong, I. E. K. Thomas, Ind. Eng. Chem, **44**, 625 (1952).
5. F. H. Garner, A.H.P. Skelland, Chem. Engng. Science, **4**, 149 (1955).
6. E. J. Hutchinson, Phys. Chem., **52**, 897 (1948), cited in [2].
7. А. В. Городецкая, Журнал Физической Химии, **23**, 71 (1949).
8. R. A. Hartunian, W. R. J. Sears, Fluid Mechanics, **3**, 27 (1957).
9. H. Lamb, *Hydrodynamics*, Cambridge University Press, 4th ed., 1916.
10. Г. А. Акселруд, Журнал Физической Химии, **27**, 1446 (1953).
11. В. Г. Левич, *Физико-химическая гидродинамика*. Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1952.
12. R. Higbie, Am. Inst. Chem. Eng., **31**, 365 (1935).
13. O. E. Potter, Chem. Engng. Science, **6**, 170 (1957).
14. E. Ruckenstein, Chem. Engng. Science, **10**, 22, (1959).
15. G. Boye-Christensen, S. G. Terjesen, Chem. Engng. Science, **9**, 225, (1959).

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВО ВРЕМЯ РАЗВИТИЯ ОПУХОЛЕЙ, ВЫЗВАННЫХ *BACTERIUM TUMEFACIENS*

К. СИМИОНЕСКУ
ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ АКАДЕМИИ РНР,
Е. КАЛИСТРУ и НАТАЛИЯ СИМИОНЕСКУ

В недавно опубликованном сообщении, касающемся образования и замедления развития рака, вызванного у растений, *Bacterium tumefaciens* (*Crown-Gall-CG*), показано, что теория Н. М. Эмануэля с сотрудниками относительно аналогии между процессами, происходящими в раковой клетке и нестационарными химическими процессами, как, например, разветвленными цепными реакциями окисления, включает также биохимические явления, происходящие в растительных опухолях [1]. *Следовательно, механизм образования раковых опухолей CG зависит от окислительно восстановительных ферментов*: оно происходит путем разветвленных цепных реакций и, следовательно, может быть замедлено при помощи веществ, в которых находятся фенольные группы в положении *орто-* или *пара*; в подобных веществах атомы водорода гидроксильной группы обладают большой реакционной способностью. Таковыми являются, например, пищевые противоокислители.

Теоретическое и практическое значение взглядов Н. М. Эмануэля велико. Опытные подтверждения, которые можно получить, используя растения в качестве экспериментальной среды, дают возможность пополнить результаты, полученные на животных. Таким образом, можно проверить широкую применимость и справедливость данной теории. Эти опыты представляют, благодаря возможностям исследований на растениях, решения вопроса химиотерапии рака.

Настоящее сообщение положит начало обсуждению результатов, полученных при исследовании механизма образования раковых

опухолей CG и тормозящего действия противоокислителей, которые вводятся в растение на различных этапах его развития, различными способами.

I. ДИНАМИКА ГЛАВНЫХ СОСТАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТЕНИЯ

Общеизвестен тот факт, что процесс развития растительных опухолей CG выражается, с химической точки зрения, значительной лигнификацией ткани. В других работах [2], [3], [4] представлены

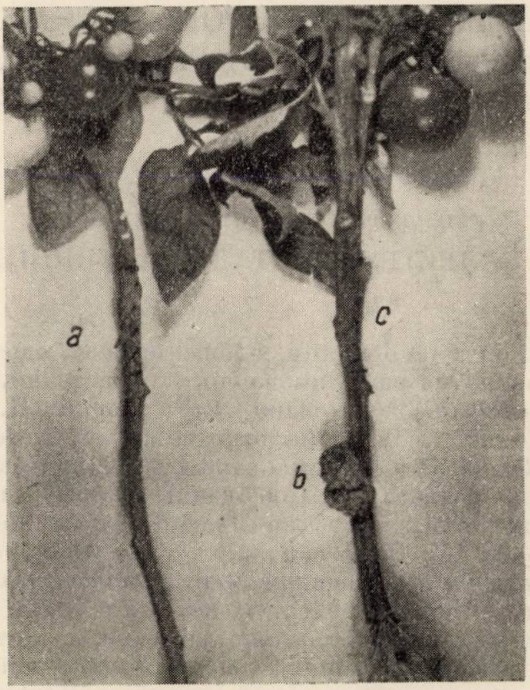


Рис. 1

сравнительные данные относительно процентного изменения содержания лигнина в здоровой и больной части изучаемого дерева, из которых явно вытекает вышеуказанный вывод.

Мы проследили за содержанием лигнина и за соответствующим уменьшением содержания целлюлозы во время вегетационного периода у томатов (*Solanum lycopersicum*) и подсолнечника (*Helianthus annuus*), нормальных и зараженных *Bacterium tumefaciens*. Результаты наших исследований представлены для томатов в табл. 1, и на рис. 2 и 3, для подсолнечника — в табл. 2 и рис. 4. В таблицах предста-

влен для томатов контрольный опыт т.е. незараженное растение — *a*, опухоль — *b*, а также стебель, на 10 см выше опухоли — в (рис. 1), а для подсолнечника даны результаты опытов на стебле на уровне опухоли.

Для определения растворимых в 1 %-ном растворе едкого натра веществ при нагревании в течении 1 часа на водяной бане лигнина (метод Класона-Комарова) [5] и целлюлозы (метод Кюршнера-Гоффера) [6] применялись растения, предварительно подвергавшиеся экстрагированию смесью равных частей этилового спирта и бензола.

Таблица 1

Изменение содержания главных компонентов томатов

№№ пп	Число дней после заражения	Подвергнутая анализу часть	Растворимые в 1 %-ном растворе NaOH (%)	Лигнин (%)	Целлюлоза (%)
1	30	опухоль	63,52	22,05	62,20
2	30	стебель	60,15	18,02	53,76
3	30	стебель (контроль)	48,23	17,04	64,60
4	45	опухоль	62,53	24,14	60,34
5	45	стебель	51,07	21,05	62,27
6	45	стебель (контроль)	47,72	18,77	63,31
7	60	опухоль	52,88	34,08	50,45
8	60	стебель	43,80	23,22	60,59
9	60	стебель (контроль)	37,75	20,13	61,71
10	75	опухоль	50,84	36,82	47,80
11	75	стебель	43,60	24,98	58,12
12	75	стебель (контроль)	39,86	22,86	59,19
13	120	опухоль	60,56	37,39	47,09
14	120	стебель	45,86	24,86	57,92
15	120	стебель (контроль)	38,99	22,80	59,08

По представленным аналитическим данным можно наблюдать за динамикой лигнина и некоторых полисахаридов нормально развивающегося контрольного растения, а также растения, зараженного *Bacterium tumefaciens*. Из этих результатов явно вытекает, что процесс возрастания содержания лигнина и соответствующее понижение содержания целлюлозы характерны для раковых опухолей. Так, например, у томатов через 120 дней после заражения процент лигнина в опухоли 37,39, тогда как у контроля этот процент равняется 22,80 %.

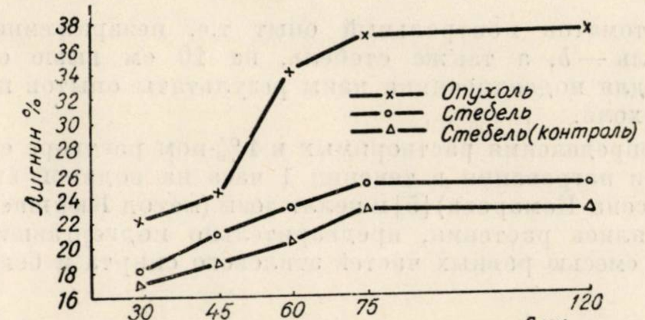


Рис. 2

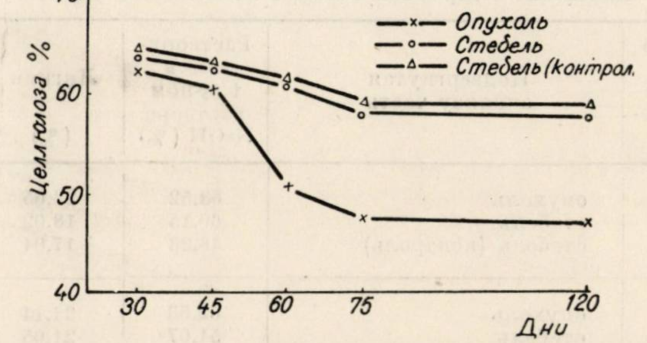


Рис. 3

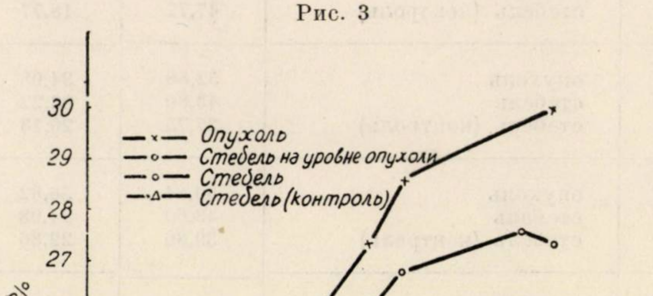


Рис. 4

Таблица 2

Изменение содержания главных компонентов подсолнечника

№№ пп	Число дней после заражения	Подвергнутая анализу часть	Растворимые в 1%-ном растворе NaOH (%)	Лигнин (%)	Целлюлоза (%)
1	30	опухоль	57,11	23,11	—
2	30	стебель на уровне опухоли	40,46	22,62	—
3	30	стебель	49,44	21,59	60,85
4	30	стебель (контроль)	50,78	21,65	62,77
5	60	опухоль	46,42	25,16	—
6	60	стебель на уровне опухоли	33,10	23,83	59,58
7	60	стебель	44,00	22,94	61,49
8	60	стебель (контроль)	41,68	23,08	61,63
9	75	опухоль	49,93	27,32	—
10	75	стебель на уровне опухоли	31,21	25,87	60,16
11	75	стебель	41,25	25,49	61,44
12	75	стебель (контроль)	39,96	24,29	61,96
13	82	опухоль	50,05	28,64	—
14	82	стебель на уровне опухоли	32,40	26,71	58,71
15	82	стебель	41,24	24,78	60,07
16	82	стебель (контроль)	42,05	24,92	60,53
17	111	опухоль	50,06	30,02	—
18	111	стебель на уровне опухоли	35,32	27,27	57,29
19	111	стебель	44,31	25,49	61,34
20	111	стебель (контроль)	46,40	24,02	62,66

Таблица 3

Изменение содержания главных компонентов растений (нормальных и зараженных)

№№ пп	Подвергнутое анализу растение	Число дней после заражения	Подвергнутая анализу часть	Этанол-бензоловый экстракт	Экстракт, полученный 1 % раствором NaOH (в %)	Лигнин (в %)	Целлюлоза (в %)
1	Solanum lycopersicum	90	опухоль	14,91	64,05	29,83	—
2	то же	90	контроль	16,40	44,91	21,01	—
3	Hellianthus annus	105	контроль	7,24	44,17	24,61	60,53
4	то же	105	опухоль	6,90	55,50	26,58	58,33
5	то же	105	стебель на уровне опухоли	5,07	37,45	26,90	59,74

При сравнении содержания лигнина в здоровом и больном растении можно судить о замедлении процесса развития опухоли. В последнем случае динамика лигнина должна по возможности больше приближаться к динамике его в нормальном растении. С другой стороны следует отметить тот факт, что в непосредственном соседстве с опухолью наблюдается влияние некоторых факторов, выражающееся в изменении процентного содержания главных компонентов растения. Этот вывод можно сделать на основании результатов, представленных в табл. 2.

Вещества, растворимые при нагревании 1 %-ым раствором едкого натра, как, например, гемицеллюлозы и другие сопутствующие вещества, содержатся в большом количестве в опухоли. В табл. 3 представлено несколько данных относительно экстрактов из здорового и больного растения.

Не углубляясь в исследование химического состава и строения целлюлозы опухоли (как это было сделано в другой работе для лигнина [7]), представляем в табл. 4 результаты элементарного анализа целлюлозы по Кюршнеру-Гофферу, выделенной из здоровых и зараженных *Bacterium tumefaciens* томатов.

Таблица 4

Элементарный состав целлюлозы у томатов

№№ пп	Целлюлоза, экстрагированная из	Элементарный состав (%)		Примечания
		Углерод	Водород	
1	опухоли	43,67	6,22	для опытов 2 и 3 тот же элементарный состав
2	стебля на уровне 10 см	46,97	6,69	
3	стебля (контроль)	46,93	6,74	

Следует отметить тот факт, что в опухоли процентное содержание углерода меньше, т.е. целлюлоза опухоли содержит этого элемента меньше, чем целлюлоза нормального растения.

II. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО МЕТОДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ТОРМОЖЕНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗВИТИЯ

В 1959 г. мы проводили исследования методов введения в растение противоокислительных веществ и определение их эффективности. Исследования продолжаются с целью выбора методов, вещества и оптимальной дозы для подавления биохимических реакций, в результате которых появляется и развивается опухоль.

Среди использованных противоокислительных веществ следует отметить галловую кислоту и ее производные (этил-, пропил-, октил-,

додецилгаллат), гидрохинон, нордигидрогуаяретовую кислоту и бутилгидроксианизол. Как известно, Н.М. Эмануэль и сотр. добились хороших результатов, в частности, применяя пропилгаллат [8]—[13].

Противоокислительные вещества применялись в растворах, концентрации которых изменялись от 0,05 до 0,5%.

Растворы противоокислителей вводились в растение одним из следующих методов:

1) инъекциями в опухоль,
2) тампонированием зараженной области,
3) адсорбцией через корневую систему,
4) капиллярным методом для введения в растения химических соединений [14].

В случае третьего из перечисленных методов несколько корневых волосков вводили в раствор противоокислителя, содержащийся в стеклянной установке, представленной на рис. 5, и находящейся в почве в период опытов.

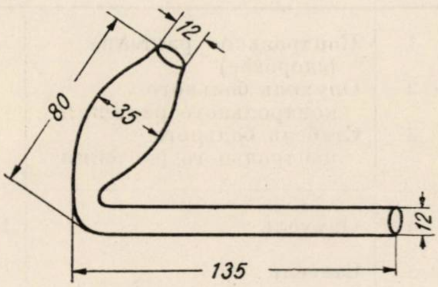


Рис. 5

В данном случае было установлено, что 0,5%-ные растворы противоокислителей вредят растениям, а потому предел концентраций был сокращен от 0,05 до 0,2%. Выяснилось также, что количество ингибирующего вещества в области, в которой происходит процесс, мало, так как это вещество распределяется по всему растению. В то же время по четвертому из указанных методов не удалось получить удовлетворительных результатов, с одной стороны по причине поражения растения при введении капилляра, а с другой стороны из-за испарения раствора.

Эффективным методом остается прямое введение противоокислителя в среду, где развивается опухоль, что можно выполнить, применяя первые два метода. В табл. 5 представлены некоторые данные, касающиеся обработки противоокислителями здоровых и больных растений томата, полученные через 90 дней после заражения *Bacterium tumefaciens*. Следует отметить, что хотя инъекцию производили на 34-й день, т.е. тогда, когда опухоль уже сформировалась, все же отмечается некоторое изменение процентного содержания лигнина за счет замедления процесса. Более значительное уменьшение содержания лигнина констатируется при опытах на томатах, которым, через 60 дней после заражения, вводили непосредственно в опухоль раствор бутилгидроксианизола. Между раковой опухолью контрольного растения и растения, обработанного противоокислителем (опыты проводили через 120 дней после заражения) существуют следующие разности в содержании лигнина:

опухоль контрольного растения — 37,39% лигнина,
опухоль обработанного растения — 31,75% лигнина.

Наконец, метод тампонирования зараженной области до развития опухоли, а следовательно, подавление в начальной стадии механизма цепных реакций привели к оптимальным результатам. Практически, опухоль не развивается. Используемые противоокислители, в особенности гидрохинон и галловая кислота оказались наиболее эффективными.

Таблица 5

Изменение содержания лигнина у растений, обработанных антиокислителями

№№ пп	Подвергнутая анализу часть	Характер обработки через 34 дня после заражения	Лигнин (%)
1	Контрольное растение (здоровое)	—	21,02
2	Опухоль больного контрольного растения	—	37,71
3	Стебель больного контрольного растения	—	22,54
4	Опухоль	Инъекция 0,1 %-ым раствором этилгаллата	35,10
5	Стебель	—	22,09
6	Опухоль	Инъекция 0,1%-ым раствором галловой кислоты	34,53
7	стебель	—	21,30
8	Опухоль	Инъекция 0,1 %-ым раствором гидрохинона	35,17
9	Стебель	—	21,56

ВЫВОДЫ

В настоящей работе обсуждаются некоторые результаты, полученные при изучении механизма образования раковых опухолей и ингибирующего действия противоокислителей, вводимых в растения на различных этапах его развития различными способами. Главнейшие выводы следующие:

1. Процесс развития растительных опухолей проявляется явно выраженной лигнификацией тканей, соответствующим понижением содержания целлюлозы, возрастанием содержания веществ гемицеллюлозной природы и других спутников, растворимых при нагревании с 1%-м раствором едкого натра. Динамика главных компонентов растения может давать ценнейшие указания, в особенности если изучать торможение процесса развития опухолей.

2. Выделенная из раковых опухолей целлюлоза содержит меньше углерода, чем целлюлоза здоровых растений.

3. Для замедления и даже подавления процесса развития растительного рака путем введения противоокислителей, изучали четыре метода. Выявляют эффективность двух методов, согласно которым опухоль находится в прямом контакте с ингибитором, уже в период ее образования. Таким образом, можно добиться полного подавления опухолеобразования.

4. Была изучена эффективность некоторых противоокислителей, среди которых следует отметить галловую кислоту и ее производные (этил-, пропил-, октил-, и додецилгаллат), бутилгидроксианизол, нордигидрогауяретовую кислоту и гидрохинон. Указаны вредные для растения дозы, а также первые результаты.

5. Подтверждается опытным путем теория Н. М. Эмануэля относительно роли разветвленных цепных реакций окисления в раковой клетке, в случае процессов образования и развития растительных опухолей.

Отделение природных макромолекул
Химического института „Петру Пони",
Ясский филиал Академии РНР

ЛИТЕРАТУРА

1. Cristofor Simionescu, Bul. Inst. Polit. Iași, **5**, (9), *3–4*, 155 (1959).
2. Cr. Simionescu și colab., Bul. Inst. Polit. Iasi, **2**, (6), *1–2*, 115 (1956).
3. Cr. Simionescu, M. Grigoras, Paperi ja P, Helsinki, **39**, *5*, 283 (1957).
4. Cristofor Simionescu, Bul. Inst. Polit. Iași, VIII, **4**, *3–4*, 203 (1958).
5. A. Z. Rogovin, N. N. Sorîghina, *Chimia celulozei și a substanțelor însoțitoare*. Ed. tehnică, București, 647 (1958).
6. В. М. Никитин, *Химия древесины и целлюлозы*. Гослесбумиздат. М., 79 (1951).
7. Cr. Simionescu și colab., St. cerc. științ—chimie, **10**, *2*, 303 (1959).
8. Н. М. Эмануэль и сотр., ДАН СССР, **121**, *1*, 141 (1959).
9. — ДАН СССР, **124**, *5*, 1157 (1959).
10. — ДАН СССР, **125**, *2*, 441 (1959).
11. — ДАН СССР, **125**, *5*, 1148 (1959).
12. — ДАН СССР, **130**, *1*, 221 (1960).
13. — ДАН СССР, **130**, *2*, 453 (1960).
14. Eugen Macovschi, Comunicările Acad. R.P.R., **8**, *2*, 183 (1958).

CHROMIC ACID OXIDATIONS. MECHANISM OF OXIDATION OF 1,2-DIPHENYLETHANE AND 1,2-DIPHENYLPROPANE

BY

ILEANA NECŞOIU

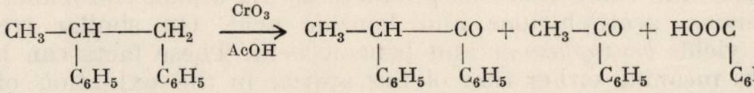
and

C. D. NENITZESCU

MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

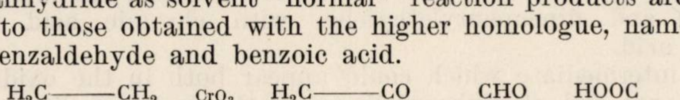
During the investigation of a new rearrangement of phenylalkanes under the influence of moist aluminium chloride [1], [2], the structure of the rearranged products was established through various methods, among which chromic acid oxidation. Thus 1,2-diphenylethane and 1,2-diphenylpropane were treated with chromic anhydride in acetic acid, with or without sulphuric acid.

It was thus found that in the absence of sulphuric acid, only "normal" reaction products are obtained, in agreement with current concepts. For instance, oxidation of 1,2-diphenylpropane with chromic anhydride in acetic acid at 50° yields methyl-deoxybenzoin, acetophenone and benzoic acid

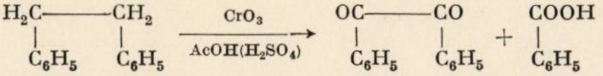


When 1,2-diphenylpropane is oxidized with the same reagents but in the presence of sulphuric acid, no methyl-desoxybenzoin is found in the reaction mixture, but *benzophenone* appears instead, besides the "normal" reaction products, acetophenone and benzoic acid.

The oxidation of 1,2-diphenylethane in the same conditions as above, in the absence of sulphuric acid, proceeds very slowly and most of the starting material is recovered unchanged. When acetic acid is replaced by acetic anhydride as solvent "normal" reaction products are obtained, analogous to those obtained with the higher homologue, namely deoxybenzoin, benzaldehyde and benzoic acid.



When the same reaction is affected in a dilute solution in acetic acid of chromic anhydride, "normal" reaction products are obtained again, *viz.* benzil and benzoic acid



However, when a higher concentration of chromic anhydride and sulphuric acid in acetic acid is employed, no more benzil is found in the reaction products, but instead benzophenone appears besides benzoic acid.

These observations indicate that during the oxidation of these two simple diphenylalkanes with chromic acid in acetic acid, in the presence of sulphuric acid, a *rearrangement* takes place.

Evidently, these rearrangements can considerably reduce the value of oxidation methods as a tool for structure assignments of organic compounds. The above indications have led to the present study, made with the purpose of a better understanding of the conditions under which such rearrangements occur, during chromic acid oxidations in the presence of sulphuric acid.

A first hypothesis, improbable as it seemed, was that the hydrocarbons were isomerized under the influence of sulphuric acid. In order to check experimentally this hypothesis, 1,2-diphenylpropane was treated with sulphuric acid in acetic acid, in the conditions of the oxidation reaction, and the product was subsequently oxidized with chromic anhydride and acetic acid. Only normal oxidation products of 1,2-diphenylpropane were isolated in these conditions. Hence the rearrangement does not occur in the initial hydrocarbon, but in one of the intermediate oxidation products.

One of these intermediate products could be an olefin produced through dehydrogenation of the diphenylalkane. In order to test this possibility, 1,2-diphenylpropane-(1) was oxidized with chromic anhydride in acetic acid in the presence of sulphuric acid and it was found that this olefin gives the same reaction products as 1,2-diphenylpropane, namely *benzophenone*, acetophenone and benzoic acid. On similar treatment, stilbene yields *benzophenone* and benzoic acid. These facts can be interpreted as meaning either that olefins appear in the oxidation of diphenylalkanes with chromic anhydride and acetic acid in the presence of sulphuric acid, or that both diphenylalkenes and diphenylalkanes are converted in the course of the oxidation into a common intermediate.

These results are in agreement with the statements of W.J. Hickinbottom and co-workers [3] who oxidized saturated hydrocarbons, e.g. 2,2,4-trimethylpentane and 2,2,4,6,6-pentamethylheptane, with chromic anhydride in acetic acid and obtained the same products which resulted from oxidation of the corresponding olefins, i.e. 2,2,4-trimethylpent-l-ene and dineopentylethylene, with chromic acid in aqueous sulphuric acid.

An intermediate which could appear both in the oxidation of diphenylalkanes and of diphenylalkenes is the corresponding alcohol. The formation of an alcohol in the first stage of the oxidation of saturated

hydrocarbons was suggested by W. F. Sager [4] and by J. Roček [5]. This alcohol could be subsequently dehydrated under the influence of sulphuric acid, giving rise to the olefin.

In order to test this possibility, 1,2-diphenylpropanol-(1) was treated with sulphuric acid in acetic acid in the same conditions as those employed in the oxidation reaction, and indeed 1,2-diphenylpropene-(1) was obtained :

$$CH_3{-}CH(C_6H_5){-}CH(C_6H_5){-}OH \xrightarrow[AcOH]{H_2SO_4} CH_3{-}C(C_6H_5){=}CH(C_6H_5)$$

The oxidation of 1,2-diphenylethanol with chromic anhydride in acetic acid in the presence of sulphuric acid yields benzil and benzoic acid, that is normal oxidation products.

$$CH_2(C_6H_5){-}CH(C_6H_5){-}OH \xrightarrow[AcOH(H_2SO_4)]{CrO_3} O{=}C(C_6H_5){-}C(C_6H_5){=}O + COOH(C_6H_5)$$

These results could be interpreted as implying that the oxidizing agent reacts with the alcohol previous to its dehydration by the mineral acid.

Numerous attempts were directed towards the isolation of intermediates in the oxidation reaction (olefin, alcohol) under various conditions, but they remained unsuccessful. However, this does not preclude the apparition of such reaction intermediates, since they would be much more easily oxidizable than the initial hydrocarbon.

Recently W. J. Hickinbottom [6] emitted the hypothesis that the first intermediate in the oxidation of saturated hydrocarbons under similar reaction conditions was a chromic acid ester; such an ester could not be isolated, but its formation seems to be confirmed by some experimental data (e.g. formation of methyl-cyclohexanol on dilution of the oxidation mixture, in the reaction of methylcyclohexane with chromic anhydride in acetic acid and acetic anhydride). This ester would subsequently undergo the following decomposition :

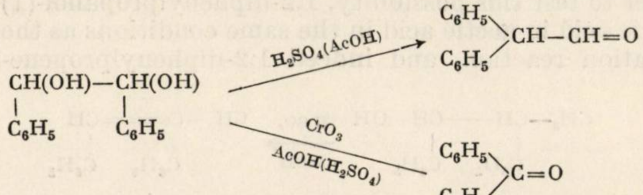
$$R_2C(CH_3){-}OCrO_2H \longrightarrow R_2C{=}CR_2 + CrO(OH)_2$$

Whether this supposition is true or not, Hickinbottom's results make it very probable that olefins with the same carbon skeleton appear in the oxidation of simple alkanes.

Another possibility for the interpretation of this rearrangement associated with hydrocarbon oxidation is the intermediate formation of a glycol which in the presence of mineral acid would undergo the well-known pinacol rearrangement.

In order to test this hypothesis, *meso*-hydrobenzoin was treated with sulphuric acid in acetic acid solution in the conditions of the oxidation reaction, and diphenylacetaldehyde was isolated (identified as 2,4-dinitrophenylhydrazone through mixed melting point with authentic product). On the other hand, through oxidation of *meso*-hydrobenzoin with chromic

acid in acetic acid in the presence of sulphuric acid benzophenone was obtained. These facts lend support to the possibility of glycol formation as intermediates in the chromic acid oxidation of hydrocarbons :



Although there are plenty of experimental data concerning chromic acid oxidation of organic compounds, theoretical interpretations as to the mechanism of this reaction are contradictory. Nevertheless, a few general conclusions emerge out of a literature survey :

Kinetic measurements and isotope effects prove that in the rate-determining step a C—H bond is involved, no matter which structure possesses the organic compound undergoing the oxidation [4], [5], [7].

For the elimination of hydrogen, two possibilities have been taken into account.

a) hydrogen is eliminated as an atom and the organic residue is left as a free radical. This supposition is based especially on oxygen absorption observed during the oxidation [8].

b) hydrogen is eliminated as a hydride ion under the influence of the oxidant and the organic residue is left as a carbonium ion [4], [5].

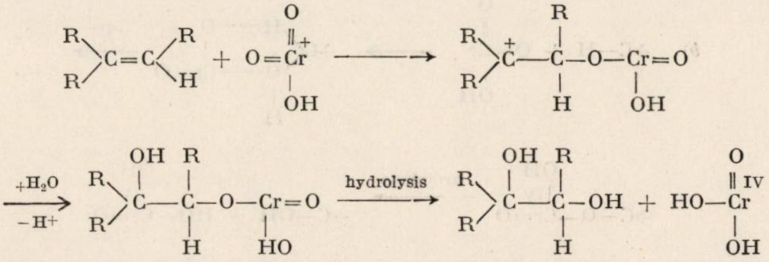
This latter hypothesis is in agreement with the idea, as yet not proved but probable, that the reduction of chromic acid is a two-electron process giving rise to Cr (IV)-compounds [9]. In 1960 the hypothesis of hydride ion elimination and carbonium ion formation, which until now was based only on kinetic measurements contested by some authors, received a decisive support through the trapping of the intermediate carbonium ions by a powerful nucleophilic reagent, the azide ion [10].

J. Roček and J. Krupička [5] showed that a linear relationship holds between the logarithm of the oxidation rate constant and the Hammet H_0 acidity function, proving that the transition state does not involve a water molecule as implied in Westheimer's mechanism. These authors propose a bimolecular mechanism involving at low acidities the acid H_2CrO_4 and at strong acidities the protonated species $(H_3CrO_4)^+$ or $(HCrO_3)^+$. Electrophilic attack of the oxidant on the hydrocarbons gives rise to a carbonium ion, which under certain conditions may form a tertiary alcohol; this is dehydrated in the presence of mineral acids giving an olefin [4]. When saturated hydrocarbons are oxidized under anhydrous conditions which preclude the intermediate formation of alcohols, dehydrogenation takes place [3], [4], [5], [11].

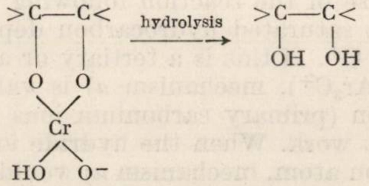
Our present results that diphenylalkene oxidation gives the same products as diphenylalkane oxidation are in complete agreement with W. J. Hickinbottom's results and confirm W. F. Sager's [4] and J. Roček's [5] hypotheses.

Olefin oxidation was amply studied by W. J. Hickinbottom and his co-workers [3], [12]. If the oxidation is performed with chromic anhydride in acetic anhydride, the corresponding epoxide is isolated; if the oxidation is performed with chromic acid in aqueous or acetic solution in the presence of sulphuric acid, rearrangement products are obtained, which were considered to arise from subsequent oxidation either of the epoxide, or of the glycol formed by hydrolysis. At high concentrations of mineral acid, the glycol may undergo pinacol rearrangements besides normal oxidative fission.

More plausible seems to be, however, the formation of an addition complex between chromic acid and the olefin, through electrophilic attack of the oxidant on the double bond [12*e*], which we describe as follows:

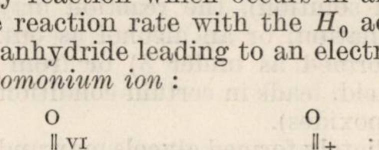


However, a cyclic intermediate as proposed by H. H. Zeiss and F. R. Zwanzig [13] is not excluded:



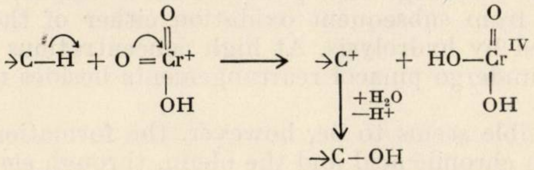
On the basis of observations made in the present study and of literature data discussed above, following mechanism appears as the most likely for phenylalkane oxidation:

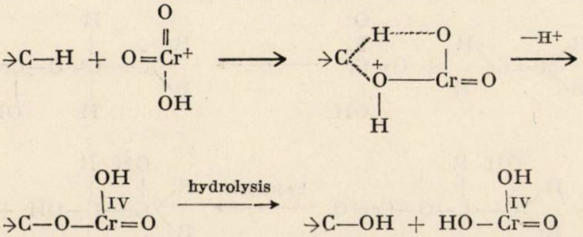
1. The preliminary reaction which occurs in all cases and accounts for the variation of the reaction rate with the H_0 acidity function is the protonation of chromic anhydride leading to an electrophilic active species which we will call a *chromonium ion*:



2. This ion reacts preferentially with an active $\rightarrow$ C—H bond, that is a bond which is able to yield a hydride ion (such as a hydrogen atom bonded to a tertiary carbon in alkanes, a benzylic hydrogen in phenylalkanes, but also a hydrogen bonded to a secondary or even a primary carbon, in the absence of more active hydrogens). The reaction consists in a hydride

ion transfer from the hydrocarbon to the chromonium ion, which converts the former into a carbonium ion and the latter into a tetravalent chromium compound. The reaction may proceed in two ways (apparently different, but very similar in their essence):

a) 

b) 

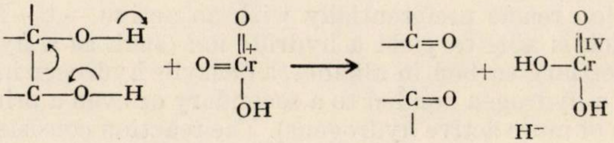
The Cr^{IV}-acid then stabilizes itself through disproportionation as proposed by F. H. Westheimer [9].

The effective course of the reaction following mechanism *a*) or *b*) in the particular case of a saturated hydrocarbon depends on the stability of the carbonium ion $\rightarrow C^+$. If this is a tertiary or a benzylic carbocation (especially Ar_2CH^+ or Ar_3C^+), mechanism *a*) is valid; in the case of a secondary carbonium ion (primary carbonium ions appear very seldom), then mechanism *b*) is at work. When the hydride ion is transferred from an optically active carbon atom, mechanism *a*) would be expected to result in a racemic alcohol, and mechanism *b*) in an optically active (or only partly racemized) alcohol with the same configuration as the initial hydrocarbon (without Walden inversion).

3. In the case of mechanism *a* (formation of a carbonium ion with a certain stability in solution), the reaction may yield either an olefin through proton elimination, or an alcohol as outlined above.

4. The olefin formed as under 3) or from the alcohol under the influence of mineral acid, leads in certain conditions to glycols (with acetic anhydride, through epoxides).

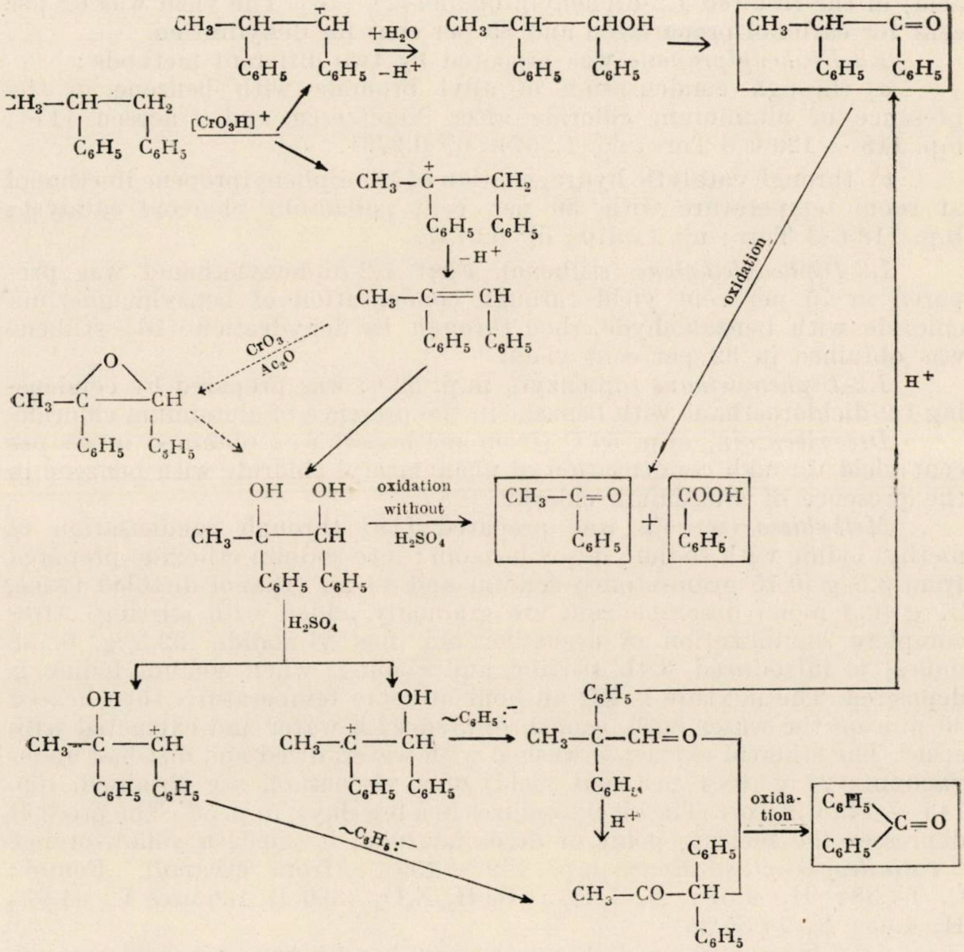
5. The intermediately formed glycols may undergo oxidations forming carbonyl derivatives, a hydride ion being eliminated from a hydroxyl group [14]:



They may also undergo pinacol rearrangements under the influence of mineral acid, followed by oxidation.

This mechanism is outlined in the following reaction scheme for the case of 1,2-diphenylpropane oxidation :

Mechanism of oxidation of 1,2-diphenylpropane*.



* The encircled compounds represent reaction products which are isolated and identified.

EXPERIMENTAL PART

Starting materials

trans-1,2-Diphenylpropene-(1), m.p. 84°C, was obtained through condensation of benzylmagnezium chloride with acetophenone [15], and dehydration (by refluxing in acetic acid with a small amount of sulphuric acid) of the resulted 1,2-diphenylpropanol-(2), [16]. The yield was 62 per cent for carbinol preparation and 85 per cent for dehydration.

1,2-Diphenylpropane was prepared by two different methods :

a) through condensation of allyl bromide with benzene in the presence of aluminium chloride after Nenitzescu and Isăcescu [17]; b.p. 118 – 120°C/3 Torr; n_D^{25} 1.5574 ; d_4^{25} 0.9731.

b) through catalytic hydrogenation of 1,2-diphenylpropene in ethanol at room temperature with 30 per cent palladium charcoal catalyst; b.p. 118°C/3 Torr; n_D^{25} 1.5570 ; d_4^{25} 0.9731.

1,2-Diphenylethylene (stilbene). First 1,2-diphenylethanol was prepared in 75 per cent yield through condensation of benzylmagnezium chloride with benzaldehyde, then through its dehydration [16] stilbene was obtained in 82 per cent yield.

1,2-Diphenylethane (dibenzyl), m.p. 52°C, was prepared by condensing 1,2-dichloroethane with benzene in the presence of aluminium chloride.

Desoxibenzoin, m.p. 56°C (from methanol) was obtained in 65 per cent yield through condensation of phenylacetyl chloride with benzene in the presence of aluminium chloride [18].

Methyldesoxibenzoin was prepared [19] through condensation of methyl iodide with sodium desoxibenzoin : into sodium ethoxide prepared from 3.5 g (0.15 gram-atoms) sodium and 44 ml ethanol distilled twice, 27 g (0.3 mole) desoxibenzoin are gradually added with stirring. After complete solubilization of desoxibenzoin, methyl iodide (22.5 g, 0.158 moles) is introduced with stirring and cooling, when sodium iodide is deposited. The mixture is left an hour at room temperature, then heated 30 min on the water bath, cooled, diluted with water and extracted with ether. The ethereal extract is washed with water, dried and distilled under vacuum : 27 g (93.4 per cent yield) of a viscous oil are obtained, b.p. 143 – 145°C/2 Torr. The oil crystallizes in a few days, m.p. 58°. The product depresses the melting point of desoxibenzoin; it yields a yellow-orange *2,4-dinitrophenylhydrazone* m.p. 149 – 150°C (from ethanol). Found : C, 64.38; H, 4.67; N, 14.51; $C_{21}H_{18}N_4O_4$ (390.4) requires C, 64.61; H, 4.65; N, 14.35%.

1,2-Diphenylpropanol-(1) was prepared in 65 per cent yield through reduction of methyldesoxibenzoin with sodium in a mixture of ether-methanol-water after C. D. Nenitzescu and C. N. Ionescu [20], but using the double amount of sodium and solvent as specified. The viscous oil formed has b.p. 147 – 149°C/3 Torr, and yields a *phenylurethane* m.p. 127°C (from ethanol). Found C, 79.99; H, 6.50; N, 4.42. Calc. for $C_{22}H_{21}NO_2$ (331.4) : C, 79.73; H, 6.39; N, 4.23%. F. Kayser [21] reports

for the diastereoisomer of this alcohol obtained through reduction of methyldesoxibenzoin with sodium and ethanol, m.p. 48°C, phenylurethane m.p. 122°C.

Oxidation of 1,2-diphenylpropane with chromic anhydride and acetic acid

Into a mixture of 16 g (0.08 mole) 1,2-diphenylpropane and 256 ml glacial acetic acid, 45 g (0.45 mole) chromic anhydride are gradually introduced with stirring maintaining the temperature at ca. 50°C. Then the mixture is stirred and heated at 50°C for 5 hours longer. The mixture is left to cool at room temperature with stirring, then decomposed with water and repeatedly extracted with ether. The unified ether extracts are freed from chromium salts and acetic acid by washing with water; when the ethereal layer becomes nearly colourless, it is washed with sodium carbonate solution until it becomes neutral. The alkaline solution is conserved for the identification of the acid formed. The ethereal solution is then washed with water, dried over sodium sulphate and concentrated; the residue (11 g) contains the neutral oxidation products and eventually unreacted hydrocarbon; through fractionation in vacuum following fractions are obtained:

I	b.p.	75 — 80°C/3 Torr . . .	4 g
II	b.p.	110 — 120°C/3 Torr . . .	3 g
III	b.p.	125 — 135°C/3 Torr . . .	2 g

Fraction I is *acetophenone* identified as 2,4-dinitrophenylhydrazone m.p. 235° (from acetic acid), which does not depress the m.p. of an authentic sample.

Fraction II does not give 2,4-dinitrophenylhydrazone and is unreacted hydrocarbon.

Fraction III is *methyldesoxibenzoin*: its 2,4-dinitrophenylhydrazone, yellow, m.p. 149 — 150°C (from ethanol) does not give depression with an authentic sample, and gives correct analytical values for C, H and N.

The alkaline solution gave after acidification 2 g *benzoic acid*, m.p. 120°C (from water), mixed m.p. with authentic sample without depression.

Oxidation of 1,2-diphenylpropane with chromic anhydride, acetic acid and sulphuric acid

The observation that on oxidation with chromic anhydride and acetic acid of 1,2-diphenylpropane the hydrocarbon is partly recovered unchanged, we looked for a more efficient oxidation method and chose the oxidation with chromic anhydride and sulphuric acid after Lieberman and Connor [22].

A mixture of 4 g (ca. 0.02 mole) 1,2-diphenylpropane and 64 ml glacial acetic acid is treated with stirring and external cooling with 9.5 ml concentrated sulphuric acid, the temperature being maintained between 10—15°C. The cooling bath is then removed and 11.5 g (0.115 mole)

chromic anhydride are added keeping the temperature below 50°C, then the mixture is stirred for 5 hours at this temperature. After cooling at room temperature the mixture is hydrolysed with ice and water and worked up as previously. After evaporation of ether, 2.2 g crude ketonic product are obtained, which through vacuum distillation yielded two fractions : *a*) 0.5 g, b.p. 120°C/60 Torr, identified as *acetophenone* through its 2,4-dinitrophenylhydrazone m.p. 235°, mixed m.p. with authentic sample without depression; *b*) 1 g, b.p. 135°C/5 Torr, identified as *benzophenone* through its yellow-orange 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 232°C (from ethanol-acetic acid), mixed m.p. with authentic sample without depression. The alkaline solution gave on acidification 1.7 g *benzoic acid*, m.p. and mixed m.p. with authentic sample 120°C.

If the oxidation is carried out at other temperatures than 50°C, similar results are obtained :

— at 10 — 15°, 4 g hydrocarbon gave 3 g crude ketonic product which on fractionation yielded 1 g acetophenone and 1.2 g benzophenone; the alkaline solution gave 1.4 g benzoic acid.

— at 90 — 110°C, 4 g hydrocarbon gave 2.5 g crude ketonic product which on fractionation yielded 0.8 g acetophenone and 1.2 g benzophenone; the amount of benzoic acid was 1.6 g.

Oxidation of 1,2-diphenylpropene-(1) with chromic anhydride. acetic acid and sulphuric acid

The oxidation was carried out under the same conditions as those described in the preceding paragraph.

From 6 g (0.032 moles) olefin m.p. 84°C in 96 ml acetic acid and 14 ml conc. sulphuric acid, treated with 16.8 g (0.168 moles) chromic anhydride and kept for five hours (at 50°C), 3.5 g crude ketonic product was obtained, which on fractionation gave 2 g *acetophenone* and 1 g *benzophenone* (identified as 2,4-DNP). From the alkaline solution 2.3 g *benzoic acid* was obtained.

Oxidation of 1,2-diphenylethane with chromic anhydride, acetic acid and sulphuric acid

1. Diphenylethane (5.5 g, 0.03 mole) in 96 ml acetic acid is treated with 14.5 ml conc. sulphuric acid, then 17 g (0.17 mole) chromic anhydride are added and the mixture is stirred at 50 — 60°C for five hours. By the usual working up procedure, 1 g crude ketonic product was obtained, which was directly converted into the 2,4-dinitrophenylhydrazone (2,4-DNP). After two recrystallizations from acetic acid the product had m.p. 235° and did not depress the m.p. of authentic benzophenone 2,4-DNP. Therefore the ketone was *benzophenone*. The alkaline solution yielded 3.8 g *benzoic acid*.

2. Increasing four times the dilution (with fourfold amounts of acetic and sulphuric acids) and keeping the other conditions unchanged, *benzil* was the only ketonic product isolated, besides *benzoic acid*. From 5.5 g diphenylethane in 384 ml acetic acid and 58 ml conc. sulphuric acid, through treatment with 17 g chromic anhydride *five hours at 50°C*, 2.9 g crystallized benzil was isolated: m.p. 88° (crude), 93° (from ethanol); mixed m.p. with authentic specimen without depression. The ethanolic solution from its recrystallization gave a 2,4-DNP m.p. 185° (from acetic acid) which did not depress the m.p. of authentic benzil mono-2,4-DNP. The alkaline solution gave 2 g *benzoic acid*.

3. In the same conditions as above but at 100°C instead of 50°C, 5.5 g diphenylethane gave 2 g *benzil* and 3 g *benzoic acid*, that is the same products.

4. With a smaller amount of oxidant (molar ratio oxygen / hydrocarbon = 1/1) but keeping other conditions as under 2, most of the hydrocarbon was recovered unchanged (3.6 g), the ethanolic solution from the recrystallization gave *benzaldehyde-2,4-DNP*. No benzoic acid was isolated.

5. When the reaction was carried as under 4 but without sulphuric acid, the hydrocarbon was not oxidized and was quantitatively recovered.

6. Treating 9 g (0.05 mole) diphenylethane in 50 ml acetic anhydride with 11.25 g (0.11 mole) chromic anhydride in 60 ml acetic anhydride (in conditions under which Hickinbottom [12f] obtains epoxides), 6.5 g crude neutral product was obtained. Through fractionation under reduced pressure, 0.5 g *benzaldehyde* was obtained (identified as 2,4-DNP m.p. 235° and mixed m.p.) and 5.3 g oil b.p. 160°C/2 Torr, which crystallizes on standing, m.p. 55—56°; recrystallization from ethanol did not raise the m.p. This product could be unreacted 1,2-diphenylethane, impure stilbene oxide, or desoxybenzoin. Mixed m.p. with the first two compounds gave depression, with the last the m.p. was undepressed. The product gave a 2,4-DNP, m.p. 200°, which did not depress the m.p. of authentic *2,4-dinitrophenylhydrazone of desoxibenzoin*.

Oxidation of 1,2-diphenylethylene

1. *With chromic anhydride and acetic anhydride* after Hickinbottom and Moussa [12f]. Stilbene (8 g, 0.05 mole) in 50 ml acetic anhydride and 50 ml carbon tetrachloride was treated with stirring and cooling with 7.5 g (0.075 mole) chromic anhydride dissolved in 40 ml acetic anhydride, then kept in ice for three hours longer, and worked up as before. The ethereal layer gave through distillation *stilbene-oxide* b.p. 170 — 175°/2 Torr, which crystallized, m.p. 67°C; yield 53 per cent.

2. *With chromic anhydride and acetic acid.* Stilbene (6 g, 0.033 mole) in 105 ml acetic acid was treated with 18.5 g (0.185 moles) chromic anhydride, then stirred at 80° for five hours. The usual working up procedure gave only 5.3 g *benzoic acid* and no neutral product (unreacted hydrocarbon or carbonylic compounds).

3. *With chromic anhydride, acetic acid and sulphuric acid.* Stilbene (6 g) in 105 ml acetic acid, was treated with 15.7 ml conc. sulphuric acid,

then with 18.5 g chromic anhydride and stirred at 80°C for five hours. The ethereal layer gave 2.5 oil which crystallized in a few days, having m.p. 45° and mixed m.p. with authentic *benzophenone* without depression. The product gave *benzophenone-2,4,-DNP* m.p. 235° (from acetic acid), mixed m.p. undepressed.

Experiments with alcohols in the series of 1,2-diphenylalkanes

Action of sulphuric acid. 1,2-Diphenylpropanol (5 g, 0.0235 moles) heated for five hours at 50°C with 75.5 ml acetic acid and 11.2 ml conc. sulphuric acid gave 4 g *1,2-diphenylpropene*, b.p. 115 – 120°C/2 Torr, m.p. and mixed m.p. 82°C.

Oxidation with chromic anhydride, acetic acid and sulphuric acid. 1,2-Diphenylethanol (6 g, 0.03 moles) in 96 ml acetic acid, was treated with stirring and cooling with 14.5 ml sulphuric acid, then with 17 g chromic anhydride, and then stirred at 50° for five hours; 3 g crude ketone and 2.4 g *benzoic acid* were obtained. The ketone was converted into the 2,4-DNP which through fractional crystallizations gave two products: a yellow-orange DNP m.p. 185°C, which does not depress the m.p. of *benzil-mono-2,4-DNP*, and a red DNP m.p. over 260°C, which after the elementary analysis seems to be *benzyl-bis-2,4-DNP*. No benzophenone was obtained.

These results show that even if such alcohols are formed as intermediates in the oxidation, they are oxidized prior to dehydration.

Experiments with a diol in the series of 1,2-diphenylalkanes: meso-hydrobenzoin

meso-Hydrobenzoin was prepared by reducing benzil with lithium aluminium hydride [23].

Action of sulphuric acid. Hydrobenzoin (4.3 g) heated for five hours at 50° with 64 ml acetic acid and 9.5 ml conc. sulphuric acid gave 3 g crude neutral product, as a red viscous oil which did not crystallize and gave 5 g orange 2,4-DNP m.p. 143° (from ethanol). It did not depress the m.p. of authentic *diphenylacetaldehyde-2,4-DNP* (authentic diphenylacetaldehyde was prepared from hydrobenzoin and oxalic acid [24]).

Oxidation. a) With chromic anhydride and acetic acid. Hydrobenzoin (6.5 g, 0.03 moles) in 96 ml acetic acid was treated with 17 g (0.17 moles) chromic anhydride at 45 – 50°C, then stirred for five hours at the same temperature. The usual working up procedure gave only *benzoic acid* (4.9 g) and no unreacted hydrocarbon. *b) With chromic anhydride, acetic acid and sulphuric acid.* The oxidation of 6.5 g (0.03 moles) hydrobenzoin in 96 ml acetic acid and 14 ml conc. sulphuric acid with 17 g (0.17 moles) chromic anhydride for five hours at 50°C gave 3.6 g *benzoic acid* and 1.6 g carbonylic compound which yielded a 2,4-DNP m.p. 235° (from acetic

acid); mixed m.p. with authentic *benzophenone-2,4-DNP* without depression.

These results indicate that 1,2-diols could be intermediates in the oxidation of 1,2-diphenylalkanes and for the respective olefins.

Chemical Institute of the
Academy of the R.P.R., Bucharest,
Organic Chemistry Section

REFERENCES

1. C. D. Nenitzescu, Alice Glatz, Studii şi cerc. de chimie, Acad. R.P.R., **7**, 505 (1959).
2. I. Necşoiu, C. D. Nenitzescu, Studii şi cerc. de chimie, Acad. R.P.R., **9**, 241 (1961).
3. D. P. Archer, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., **1954**, 4197.
4. W. F. Sager, A. Bradley, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1187 (1956); W. F. Sager, ibid., p. 4970.
5. J. Roček, Chem. Listy, **51**, 1838 (1957); J. Roček, J. Krupička, Chem. and Ind., **1957**, 1668; Chem. Listy, **52**, 1735 (1958).
6. G. Foster, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., **1960**, 680.
7. F. H. Westheimer, N. Nicolaides, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 25 (1949).
8. W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1946**, 1151; Trans. Faraday Soc., **42**, 184 (1946).
9. F. H. Westheimer, Chem. Rev., **45**, 419 (1949).
10. I. Necşoiu, C. D. Nenitzescu, Chem. and Ind., **1960**, 377.
11. G. Foster, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., **1960**, 215.
12. *a.* A. Byers, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., **1948**, 1334;
    b. W. J. Hickinbottom, D. G. M. Wood, J. Chem. Soc., **1951**, 1660;
    c. W. J. Hickinbottom, C.G. M. Wood, J. Chem. Soc., **1953**, 1906;
    d. W. J. Hickinbottom, D. R. Hogg, D. Peters, D. G. Wood, J. Chem. Soc., **1954**, 4400;
    e. W. J. Hickinbottom, D. Peters, D. G. M. Wood, J. Chem. Soc., 1955, 1360;
    f. W. J. Hickinbottom, G.E.M. Moussa, J. Chem. Soc., **1957**, 4195.
13. H. H. Zeiss, F. R. Zwanzig, Chem. and Ind., **1956**, 545.
14. R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Markscheffel, H. H. Schellenberger, Liebigs Ann. Chem., **599**, 81 (1956); J. W. Chang, F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1401 (1960).
15. C. Hell, Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 458 (1904).
16. C. F. Koelsch, R. V. White, J. Amer. Chem. Soc., **47**, 476 (1925).
17. C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu, Ber. dtsch. chem. Ges., **66**, 1100 (1933).
18. C. F. H. Allen, W. E. Barker, *Organic Syntheses*, Coll. II, 156, John Wiley, London, 1957.
19. Bruzau, Ann. Chim., (11), **1**, 257 (1934); Chem. Zentr., I, 3742 (1934).
20. C. D. Nenitzescu, C. N. Ionescu, Bull. Soc. Chim. Rom., **XIV**, 65 (1932).
21. F. Kayser, C. R. Acad. Sci. Paris, **199**, 1424 (1934); Ann. chim. (Paris), (11), **6**, 145 (1936).
22. S. V. Lieberman, R. Connor, *Organic Syntheses*, Coll. II, 441, J. Wiley, New York, 1957.
23. C. Price, G. Berti, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1211 (1954).
24. S. Danilov, E. Venus-Danilova, Ber. dtsch. chem. Ges., **59**, 1041 (1926).

ПЕРЕГРУППИРОВКА ФЕНИЛИНДАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

ИЛЯНА НЕКШОЙУ
и К. Д. НЕНИЦЕСКУ
ДЕЙСТВ. ЧЛЕН АКАД. РНР

Как показано в одной из предыдущих работ [1], при действии влажного хлористого алюминия на фенилалканы при 80° имеет место перегруппировка, ведущая к соединениям, в которых фенильная группа связана с первичным атомом углерода или, при отсутствии такового, со вторичным. Таким образом, из изопропилбензола получают *н*-пропилбензол, из *втор*-бутилбензола изобутилбензол, из *трет*-амилбензола 2-метил-3-фенилбутан и из последнего, при более длительном действии катализатора, неопентилбензол. Следовательно, здесь происходит изомерация в боковой цепи уже образовавшихся фенилалканов под действием влажного хлористого алюминия.

Ввиду того, что условия, при которых происходит эта перегруппировка, сходны с условиями реакции изомерации и диспропорционирования алкилбензолов (например, изомеризации *п*- и *о*-ксилолов в *м*-ксилол), эта перегруппировка является, как и указанная изомеризация, термодинамически контролируемой реакцией и, следовательно, приводит к равновесию [1].

Так как при подобной реакции структура полученных производных зависит только от относительной устойчивости начальных и конечных соединений, и не зависит от промежуточных продуктов, естественно, что устойчивость изомерных фенилалканов будет возрастать в ряду: трет < втор < перв, т.е. противоположно склонности образования фенилалканов в реакции Фридель-Крафтса [2].

Указанная перегруппировка фенилалканов происходит только под действием влажного хлористого алюминия и, следовательно, действительным катализатором реакции является кислота $H^+[AlCl_3OH]^-$, а механизм реакции должен быть аналогичен механизму, по которому проходит изомеризация алканов и циклоалканов [3].

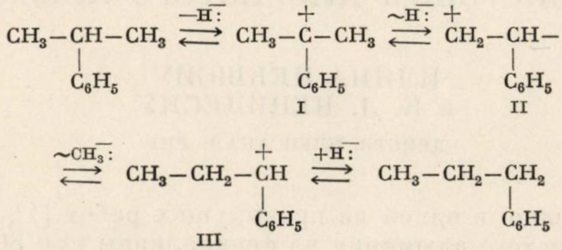
Как было указано в другом месте [4], под действием этой сильной кислоты углеводород отщепляет гидрид-ион и превращается в карбокатион, стабилизирующийся (возможно после внутримолекулярной перегруппировки) путем извлечения гидрид-иона из исходного углеводорода, который при этом превращается в новый карбокатион:

$$R-H + H^{+}[AlCl_3OH]^{-} \rightleftarrows R^{+}[AlCl_3OH]^{-} + H_2$$

$$R^{+} \rightleftarrows R'^{+}$$

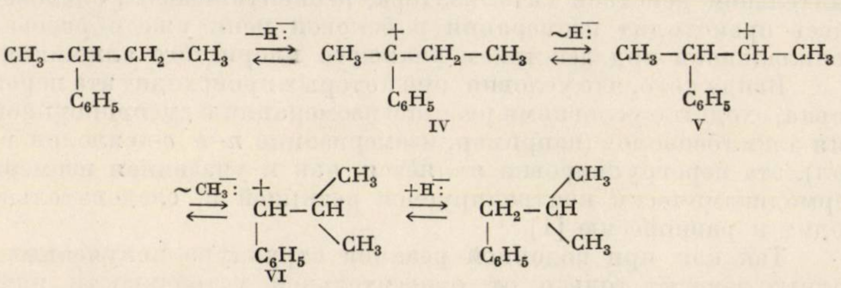
$$R'^{+} + R-H \rightleftarrows R'-H + R^{+}$$

Образование полученных продуктов в процессе этой перегруппировки было объяснено [1] для случая изомеризации изопропилбензола в *н*-пропилбензол следующим образом:

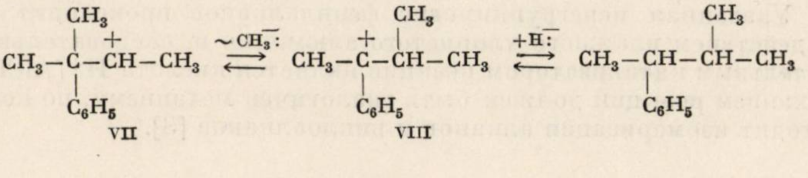


Как видно из схемы реакции, в катионе II мигрирует метильная группа, что приводит к образованию бензильного катиона (III), являющегося более устойчивым, чем (II).

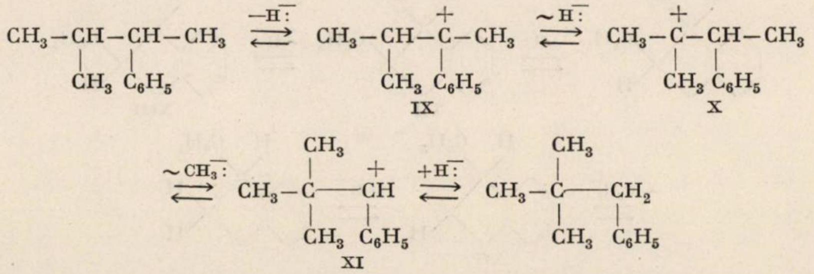
Указанный механизм согласуется с механизмом наблюдаемым при изомерации *втор*-бутилбензола:



В случае *трет*-амилбензола, была замечена аналогичная перегруппировка [1], приводящая к образованию 2-метил-3-фенилбутана. Реакцию можно сформулировать следующим образом:

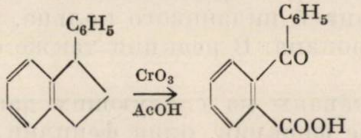


В результате продолжительного действия хлористого алюминия, 2-метил-3-фенилбутан подвергается перегруппировке, в результате которой получается неопентилбензол.

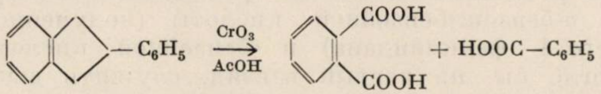


В настоящей работе мы попытались расширить эту реакцию перегруппировки, исследуя ее в случае 1- и 2- фенилинданов. Изомеризация проводилась путем обработки фенилинданов в бензоле хлористым алюминием, увлажненным добавкой кристаллического хлористого алюминия.

Продукты реакции идентифицировали окислением хромовым ангидридом и уксусной кислотой. Как и следовало ожидать, 1-фенилиндан дает *о*-бензоилбензойную кислоту



тогда как из 2-фенилиндана получаются фталевая и бензойная кислоты



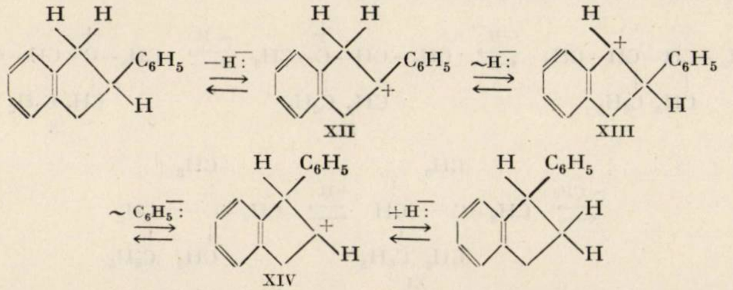
Предварительные реакции окисления, проведенные с чистыми фенилинданами подтвердили это предположение.

Под действием влажного хлористого алюминия, 2-фенилиндан изомеризуется в 1-фенилиндан, до установления равновесия.

Действительно, при окислении продукта реакции получается *о*-бензоилбензойная кислота на ряду с фталевой и бензойной кислотами, происходящими из неизомеризованного 2-фенилиндана. Выделение *о*-бензоилбензойной кислоты доказывает наличие 1-фенилиндана в реакционной смеси.

Согласно результатам указанного окислительного метода смесь содержит 13—15% 1-фенилиндана. Инфракрасный спектральный анализ подтверждает наличие двух изомеров в отношении около 24% 1-фенилиндана и 76% 2-фенилиндана. Ввиду того, что выходы окислительного метода не количественны, результаты, полученные спектральным методом бесспорно более близки к действительности.

В соответствии с обсужденным выше общим механизмом, изомерация 2-фенилиндана в 1-фенилиндан объясняется следующим образом:



Под действием катализатора 2-фенилиндан отщепляет гидрид-ион, переходя в карбокатион XII; в этом ионе имеет место перемещение 1,2 гидрид-иона, что приводит к образованию карбокатиона XIII, который путем миграции фенильной группы переходит в карбокатион XIV; новый карбокатион стабилизируется далее извлечением гидрид-иона из исходного углеводорода, причем получается 1-фенилиндан.

Действие влажного хлористого алюминия на 1-фенилиндан не привело к его изомерации в 2-фенилиндан; в этом случае имеет место разрыв с гидрогенизацией инданового кольца, приводящий к образованию 1,3 - дифенилпропана. В реакции также образуются 1,2 - и 1,3 - дифенилинданы.

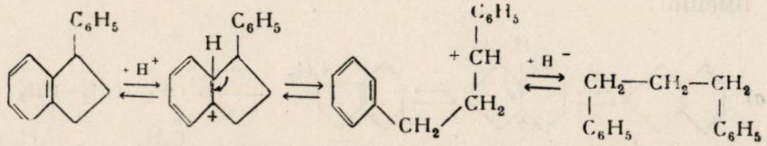
Эти выводы основаны на следующих данных: из реакционной смеси выделяются две фракции, одна фенилиндановая (т. кип. 115—120° С/5 мм. рт. ст.) и другая дифенилиндановая (т. кип. 160—190° С/5 мм. рт. ст.). В результате окисления фенилиндановой фракции получается смесь *о*-бензоилбензойной кислоты (полученной из непрореагировавшего 1 - фенилиндана) и бензойной кислоты. Наличие последней могло бы, на первый взгляд, служить доказательством в пользу существования 2 - фенилиндана в реакционной смеси, но это может явиться строгим доказательством лишь в том случае если удается выделить и второй компонент реакции окисления — фталевую кислоту. Ввиду того, что последнюю не удалось обнаружить, весьма вероятно, что бензойная кислота имеет другое происхождение.

Инфракрасный спектральный анализ реакционной смеси полученной при изомерации 1-фенилиндана хлористым алюминием выявил наличие некоторого соединения, отличающегося от 1 - фенилиндана и от 2-фенилиндана, в количестве около 30%, наряду с непрореагировавшим 1-фенилинданом в количестве примерно 70%. В другой серии опытов мы констатировали, что 1,3 - дифенилпропан дает под действием хлористого алюминия небольшие количества индана, что наблюдал также В. Коршак [5]. Поэтому казалось возможным наличие в реакционной смеси, полученной при изомерации 1-фенилиндана, 1,3-дифенилпропана. То обстоятельство, что точка кипения 1,3 - дифенилпропана совпадает с точкой кипения фенилинданов,

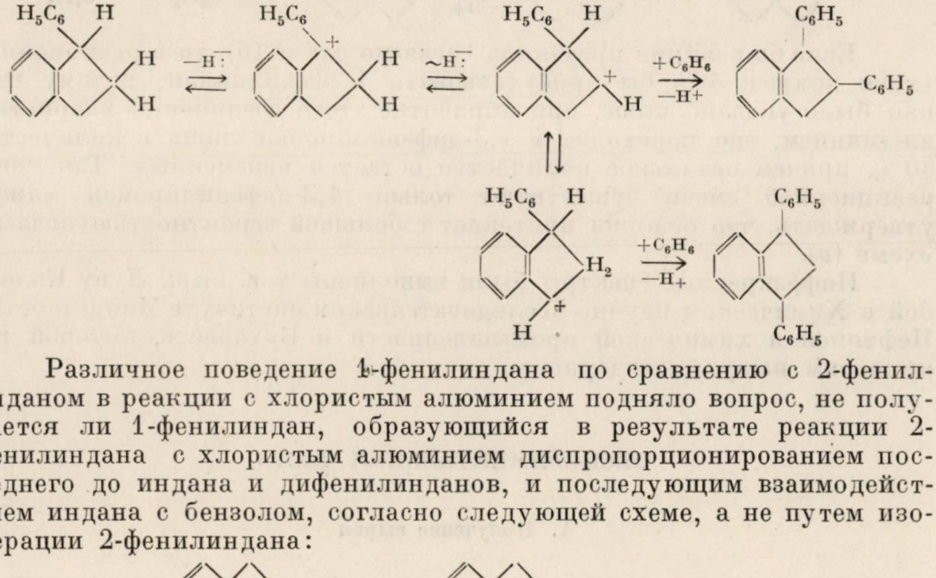
а также тот факт, что при окислении хромовым ангидридом и уксусной кислотой это соединение дает только бензойную кислоту, укрепляли наше предположение.

Эта гипотеза была подтверждена синтезом 1,3-дифенилпропана и сравнением инфракрасных спектров чистого вещества и реакционной смеси. 1,3 -дифенилпропан был также идентифицирован нитрованием, проводящим к 2,2',4,4' - тетранитродифенилпропану [6], идентифицированному при помощи подлинного препарата.

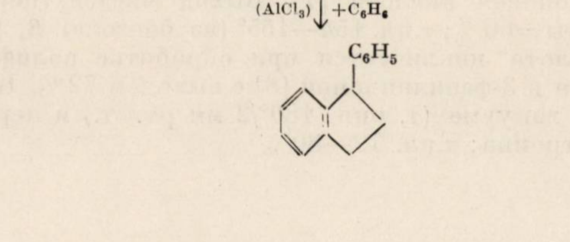
Образование 1,3-дифенилпропана из 1-фенилиндана можно объяснить следующим образом:



Из дифенилиндановой фракции, путем дробной кристаллизации были выделены 1,2 и 1,3-дифенилинданы, образование которых является результатом следующей последовательности реакции, в которых участвует также использованный в качестве растворителя бензол

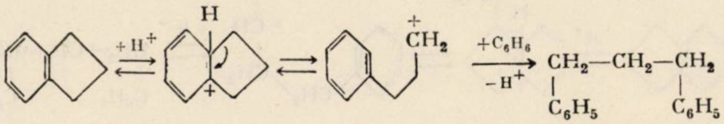


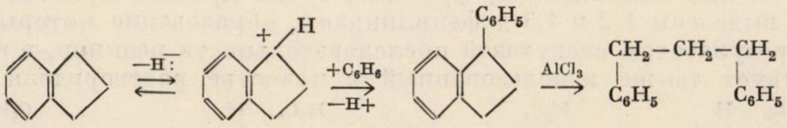
Различное поведение 1-фенилиндана по сравнению с 2-фенилинданом в реакции с хлористым алюминием подняло вопрос, не получается ли 1-фенилиндан, образующийся в результате реакции 2-фенилиндана с хлористым алюминием диспропорционированием последнего до индана и дифенилинданов, и последующим взаимодействием индана с бензолом, согласно следующей схеме, а не путем изомерации 2-фенилиндана:



Для проверки этого предположения, обрабатывали индан бензолом в присутствии хлористого алюминия, в условиях тождественных тем, при которых проводились изомеризации. В результате этой реакции был получен *1,3-дифенилпропан* в смеси с непрореагировавшим *инданом*. Фенилиндан не был обнаружен. Следовательно, можно сделать вывод, что найденный в реакции 2-фенилиндана с хлористым алюминием 1-фенилиндан действительно получается в результате изомеризации 2-фенилиндана.

Образование 1,3-дифенилпропана в реакции индана с бензолом и хлористым алюминием может происходить по двум различным схемам, а именно:

a)


b.


Если бы реакция протекала согласно схеме (*б*), то в реакционной смеси должен был бы присутствовать 1 - фенилиндан, потому что, как было указано выше, при обработке этого соединения хлористым алюминием, оно переходит в 1,3-дифенилпропан лишь в количестве 30%, причем остальное количество остается неизменным. Так как в реакционной смеси существуют только 1,3-дифенилпропан можно утверждать, что реакция протекает с большой вероятностью согласно схеме (*а*).

Инфракрасные спектры были выполнены тов. инж. Лупу Коломбой в Химическом научно-исследовательском институте Министерства Нефтяной и химической промышленности в Бухаресте, которой мы приносим нашу благодарность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

А. Получение сырья

1-фенилиндан. В результате реакции коричной кислоты с бензолом в присутствии хлористого алюминия получается β, β'-дифенилпропионовая кислота [7]. Выход чистой, перекристаллизованной кислоты =60%; т.пл. 154—155° (из бензола). β, β'-дифенилпропионовая кислота циклизуется при обработке полифосфорной кислотой переходя в 3-фенилинданон [8] с выходом 72%. Кетон очищают перегонкой в вакууме (т. кип. 180°/2 мм рт. ст.) и перекристаллизовывают из лигроина; т.пл. 79—80°.

Восстановление 3-фенилинданона по Клемменсену в 1-фенилиндан проводилось по методу, предложенному П. А. Платтнером [9] для получения 2-фенилиндана. Используя очень чистый кетон, добавляя три раза свеже-амальгамированный цинк в реакционную смесь и нагревая 48 часов, вместо 30 часов, мы получили 1-фенилиндан с выходом 75%.

Углеводород дважды перегоняли над металлическим натрием, т. кип. 122°/2 мм рт. ст.; т. кип. 152-3°/11 мм рт. ст.; $n_D^{19.5} = 1{,}5938$.

2-фенилиндан. α-фенилкоричная кислота, полученная реакцией Перкина [10] (т. пл. 171—173°), восстанавливается до α-фенилгидрокоричной кислоты обработкой 2%-ной амальгамой натрия [11]; выход 80—90%; т. пл. 88—90 (из уксусной кислоты — 50% -ный водный раствор). Хлорангидрид α-фенилгидрокоричной кислоты получается обработкой кислоты хлористым тионилом [12]; выход количественный.

Неочищенный хлорангидрид циклизуется под действием безводного хлористого алюминия в бензоле согласно указаниям П. Пфейффера и Г. Л. Де Вааля [13] для получения 3-фенилинданона. Аналогично получается 2-фенилинданон с выходом 83%; т. пл. 77—78° (из метилового спирта).

Восстановлением 2-фенилинданона по Клемменсену получается 2-фенилиндан с выходом 52% [9]. Этот углеводород дважды перегоняли над металлическим натрием; т. кип. 130°/3 мм рт. ст.; $n_D^{25} = 1{,}5905$.

Индан. Гидрокоричная кислота получается с выходом 74% восстановлением коричной кислоты 2%-ной амальгамой натрия [14]; т. пл. 47°. При обработке гидрокоричной кислоты хлористым тионилом получается хлорангидрид гидрокоричной кислоты [15]; выход 80%; т. кип. 122°/15 мм рт. ст.

В результате циклизации хлорангидрида под действием безводного хлористого алюминия в бензоле получается α-инданон [16]; выход 86%; т. кип. 104°/5 мм рт. ст.; т. пл. 42°.

Восстановлением α-инданона амальгамированным цинком и соляной кислотой по Клемменсену получается индан [17]; т. кип. 109—110°/100 мм рт. ст.; выход 70%.

Б. Метод изомерации

Фенилиндан (1 моль), растворенный в бензоле (5 молей) обрабатывали 0,25—0,3 молями безводного хлористого алюминия и 0,025 молями кристаллического хлористого алюминия (0,5 молей воды/ моль безводного хлористого алюминия). Смесь нагревали до кипения в течение 10—36 часов, а затем разлагали льдом (перемешивание производилось при помощи магнитной мешалки). Выделенный слой углеводородов промывали соляной кислотой, водой, раствором карбоната натрия и водой до нейтральной реакции, а затем, после высушивания над сернокислым натрием, перегоняли в вакууме над металлическим натрием.

В. Идентификация продуктов

Продукты реакции идентифицировали путем окисления хромовым ангидридом и ледяной уксусной кислотой по методу Б.Б. Корсона [18], предложенного для сходных соединений.

2 г углеводорода (смесь 1-и-2-фенилинданов) растворяют в 24 мл ледяной уксусной кислоты и обрабатывают, при перемешивании 10,8 г хромового ангидрида, который добавляют небольшими порциями таким образом, чтобы температура не превышала 30°. Добавление хромового ангидрида продолжается 1,5—2 часа, а затем перемешивание продолжают в течение еще 4 часов при 30°. Далее смесь вливают в 300 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфир экстрагирует только *о*-бензоилбензойную и бензойную кислоты; очень легко растворимая в воде фталевая кислота остается в водах от окисления, и поэтому эфирный экстракт и кислые воды обрабатываются отдельно. Эфирный слой экстрагируют несколько раз 10%-ным раствором карбоната натрия. При подкислении щелочного раствора выпадает *о-бензоилбензойная кислота* которую отфильтровывают. После высущивания над фосфорным ангидридом ее перекристаллизовывают из ксилола; т. пл. 127°. Если фильтрование не проводить достаточно быстро, то *о*-бензоилбензойная кислота кристаллизуется с кристаллизационной водой; т. пл. 85° С. Кислый раствор остающийся после фильтрования *о*-бензоилбензойной кислоты экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают небольшим количеством воды высушивают над сернокислым натрием и выпаривают до суха. При этом выделяется *бензойная кислота*.

Кислые воды от окисления (подкисленные до кислой реакции на конго красный) экстрагируют эфиром в течение 48 часов. Из эфирного раствора, промытого небольшим количеством воды и высушенного получают выпариванием *фталевую кислоту*.

О-бензоилбензойная и бензойная кислоты легко отделяются друг от друга перегонкой паром последней.

Состав реакционной смеси был точно установлен при помощи инфракрасного спектра.

Результаты реакций изомераций

I. *Изомеризация 2-фенилиндана.* 10 г 2-фенилиндана, растворенных в 26 мл безводного бензола, обрабатывают 2 г безводного хлористого алюминия (0 3 моля/1 моль углеводорода) и 0,31 г кристаллического хлористого алюминия в течение 10 часов при 85—90°, с применением магнитной мешалки. После обработки по выше описанному общему методу, получаются 3 г фенилиндановой фракции; т. кип. 123—124°/ 1 мм рт. ст.; выход 33%.

При окислении 1,9 г этой фракции 10,3 г хромового ангидрида и 23 мл ледяной уксусной кислоты, согласно общему методу, получают 0,52 г *бензойной кислоты* и 0,16 г *о-бензоилбензойной кислоты*, что соответствует смеси примерно 86% *2-фенилиндана* и 14% *1-фенилиндана*. Спектральный инфракрасный анализ показывает, что реакционная смесь содержит примерно 24% 1-фенилиндана и 76% 2-фенилиндана.

II. *Изомерация 1-фенилиндана.* 15 г 1-фенилиндана растворенных в 39 мл безводного бензола обрабатывают 3 г безводного хлористого алюминия (0,3 моля/ 1 моль углеводорода) и 0,47 г кристаллического хлористого алюминия в течение 10 часов при 85—90° с применением магнитной мешалки. После обычной обработки получаются две фракции:

а) т. кип. 115—120°/5мм рт. ст . . . 5 г (выход 30%),

б) т. кип. 160—190°/5мм рт. ст. . . . 3,2 г (выход 15,3%).

При окислении 1,5 г фракции *а* 8,1 г хромового ангидрида и 18 мл ледяной уксусной кислоты получается смесь 0,75 г *о-бензоилбензойной кислоты* (что соответствует примерно 80% непревращенного 1-фенилиндана) и 0,2 г *бензойной кислоты*. Фталевой кислоты не было обнаружено. Бензойная кислота получается из 1,3-дифенил-пропана и соответствует примерно 20% дифенилпропана.

Спектральный инфракрасный анализ установил, что фракция *а* состоит примерно из 30% 1,3-*дифенилпропана* и 70% *1-фенилиндана*.

Фракцию *б* разделяли дробной перекристаллизацией из этилового спирта на два вещества: одно — с т. пл. 157° менее растворимо и соответствует согласно литературным данным 1,3 - дифенилиндану. Другое — легче растворимое с т. пл. 121° соответствует 1,2-дифенилиндану; оба вещества были анализированы.

1,2-дифенилиндан, т. пл. 121°.

$C_{21}H_{18}$ (270,3) вычисл. C 93,29 H 6,71
найдено C 93,11 H 6,89

1,3-дифенилиндан, т. пл. 157°.

$C_{21}H_{18}$ (270,3) вычисл. C 93,29 H 6,71
найдено C 93,56 H 6,94

III. *Реакция индана с бензолом в присутствии хлористого алюминия.* 12,8 г (0,1 молей) индана, растворенного в 39 мл безводного бензола обрабатывают 3,33 г безводного хлористого алюминия (0,25 молей/1 моль углеводорода) и 0,5 г кристаллического хлористого алюминия в течение 24 часов при 85—90°, с применением магнитной мешалки. После обработки по обычному методу выделяется 1,6 г непрореагировавшего индана (т. кип. 110—115°/80 мм рт. ст.) и 7,5 г *1,3-дифенилпропана* (т. кип. 134°/3 мм рт. ст.).

При окислении 2 г полученного 1,3-дифенилпропана 10 г хромового ангидрида и 24 мл ледяной уксусной кислоты получают только *бензойную кислоту*. При нитровании 0,6 г дифенилпропана 10 мл нитрирующей смеси (1 об. HNO_3 72% + 2 об. H_2SO_4 конц. [6] получается 2,2', 4,4'—*тетранитродифенилпропан* с т. пл. 161—162° (из равных частей хлороформа и этилового спирта); т. пл. смеси полученного вещества с подлинным тетранитропроизводным не дает депрессии.

$C_{15}H_{12}N_4O_8$ (376,3) вычисл. C 47,88 H 3,22 N 14,89
найдено C 48,15 H 3,22 N 14,82

Окисление тетранитропроизводного хромовой кислотой и ледяной уксусной кислотой приводит к 2,4-динитробензойной кислоте с т.пл. 178°.

Научно-исследовательский институт химии
Академии наук РНР
Бухарест, отдел органической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. NENITZESCU, I. NECŞOIU, A. GLATZ, M. ZALMAN, Chem. Ber., **92**, 10 (1959).
2. *a*. C. C. PRICE, *Organic Reactions*, **3**, 2, J. Wiley, New York, 1956;
   b. G. BADDELEY, Quarterly Rev., **8**, 365 (1954).
3. C. D. NENITZESCU, I. CANTUNIARI, Ber. dtsch. chem. Ges., **66**, 1097 (1933).
4. C. D. NENITZESCU, M. AVRAM, S. SLIAM, Bull. Soc. chim. France, **1955**, 1266.
5. В. КОРШАК, К. С. КОЛЕСНИКОВ, Доклады Акад. Наук СССР, **76**, 69 (1951).
6. H. PINES, A. WEIZMANN, V. N. IPATIEFF, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3859 (1948).
7. W. WISLICENUS, K. EBLE, Ber. dtsch. chem. Ges., **50**, 253 (1917).
8. E. F. M. STEPHENSON, J. Chem. Soc., **1956**, 2557.
9. PL. A. PLATTNER, R. SANDRIN, J. WYSS, Helv. Chim. Acta, **29**, 1604 (1946); C. A., **41**, 20251 (1947).
10. JOHN R. JOHNSON, *Organic Reactions*, **1**, 252, J. Wiley, New York, 1954.
11. H. RUPE, W. KERKOVIUS, Ber. dtsch. chem. Ges., **45**, 1398 (1912).
12. O. BLUM-BERGMANN, Ber. dtsch. chem. Ges., **65**, 109 (1932).
13. P. PFEIFFER, H. L. DE WAAL, Liebigs Ann. der Chemie, **520**, 185 (1935).
14. L. GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*, Berlin und Leipzig, 219, (1928).
15. E. MOHR, Journ. für prakt. Chem., [2], **71**, 322 (1905).
16. P. AMAGAT, Bull. Soc. chim. France, [4], **41**, 942 (1927).
17. E. CLEMMENSEN, Ber. dtsch. chem. Ges., **47**, 682 (1914).
18. B. B. CORSON, J. DORSKY, J. E. NICKELS, W. M. KUTZ, H. J. THAYER, J. Org. Chem., **19**, 17 (1954).

INVESTIGATIONS IN THE CLASS OF PYRYLIUM SALTS*)

BY

A. T. BALABAN and

C. D. NENITZESCU

MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

Contents

I. Introduction
II. Preparation of pyrylium salts by diacylation of olefins
  1. Structure of the acid
  2. Nature of the acylating agent and of the catalyst
  3. Reaction conditions
  4. Structure of the olefin
III. Absorption spectra of pyrylium salts
  1. Electronic absorption spectra
  2. Infrared absorption spectra
IV. Reactions of pyrylium salts
  1. Reactions of the nucleus
    A. Reagents from group VI
    B. ,, ,, ,, V
    C. ,, ,, ,, IV
  2. Reactions of substituents
    A. Alkyl substituents
    B. Aryl substituents
    C. Alkoxyl substituents
V. Conclusions
VI. References

I. INTRODUCTION

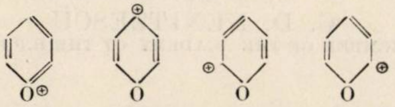
The present paper represents a review of our studies concerning the preparation and the physico-chemical properties of pyrylium salts. Although these studies began only 5—6 years ago, it was succeeded in this

*) Paper presented to the Communication Session of the Chemical Section of the Academy of the R.P.R. on January 23, 1961 ; the Rumanian version of this paper is published în Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R., *9*, 251 (1961).

interval to delimitate a research field and to bring thus experimental and theoretical contributions to this important chapter of the chemistry of heterocyclic aromatic compounds.

Existing literature reviews about pyrylium salts are fairly incomplete [1], [2]. Dimroth's excellent recent review on the conversion of pyrylium salts into aromatic compounds [3] describes only certain reactions of pyrylium salts emphasizing especially preparative aspects. A complete review ought to describe methods of preparation (from cyclic or non-cyclic compounds), physico-chemical properties, aromatic character and reactions of pyrylium salts (nucleophilic reactions of the nucleus and of substituents). Such a review is being compiled and will be published at a later date; references in the present paper are illustrative rather than exhaustive.

A brief discussion of the remarkable properties of pyrylium salts (I) may be made on the basis of the following limiting structural schemes :



I*a* I*b* I*c* I*d*

a) Although pyrylium salts are formally oxonium salts according to the usual formula I a, they are much more stable than trialkyloxonium salts which are momentarily hydrolyzed by water [4]; the stability in acid aqueous medium of 2,4,6-trialkyl- or triaryl-pyrylium salts recalls that of triphenyloxonium salts [5].

b) Owing to the large electronegativity of the oxygen heteroatom, aromatic conjugation causes the positive charge to manifest itself in γ-(I*b*) and especially α-positions (I*c*, I*d*). Indeed all reactions of pyrylium salts involve these last structures.

c) The stability discussed under *a*) is due to aromatic conjugation in pyrylium salts; owing to carbonium ion structures discussed under *b*), pyrylium salts are however particularly sensitive towards nucleophilic reagents, just as tropylium salts; the similarity between pyrylium and tropylium salts is apparent both from the standpoint of systematics [6*a*] and of their high positive aromaticity constants [6*b*]. In many reactions, pyrylium salts are converted into other aromatic compounds [3].

d) On the other hand, pyrylium salts also resemble other heterocyclic aromatic cations which possess positive aromaticity constants and readily open their rings (pyridinium, isoxazolium, tetrazolium salts). This facile ring opening as well the ready formation of pyrylium salts from acyclic compounds, make from pyrylium salts a useful synthetical tool, and also an interesting theoretical problem, the more so as this is a relatively unexplored field; it could be said that pyrylium salts are a bridge between aliphatic and aromatic compounds, possessing a borderline behaviour.

II. PREPARATION OF PYRYLIUM SALTS BY DIACYLATION OF OLEFINS

The starting point was the observation that in the reaction between t-butyl chloride and carbon monoxide under pressure in the presence of aluminium chloride, besides the expected products (pivalic acid II and t-butyl-isobutenyl-ketone III), a third compound was isolated as a crystalline salt-like water-soluble product, which may be salted out from the aqueous solution [7].

Chance also played a certain part. For the isolation in good yield of pivalic acid, the aqueous solution resulting after hydrolysis of the reaction mixture was saturated with sodium chloride. In so far as the technical aluminium chloride employed contained ferric chloride, the saline product was a mixture of pyrylium chloroaluminate and chloroferrate. The formation of this product was poorly reproducible, probably owing to the varying contents of ferric chloride in the aluminium chloride used in different preparations.

Because the melting point of this saline compound varied from one preparation to another, and because recrystallization from alcohol or acetic acid did not lead to a compound with a unique m.p., the product was considered impure and though it was first obtained in 1954, it was analysed only in 1955 when iron chloride was used as catalyst instead of aluminium chloride. Elementary analysis and conversion into a crystallline perchlorate through metathetical exchange with perchloric acid indicated that the structure of this compound was V, 2.6-di-t-butyl-4-methyl-pyrylium. This structure was confirmed through the reaction with ammonia which gave indeed a pyridine.

The formation of this compound may be explained through scheme (1):

$$Me_3C-Cl + FeCl_3 \rightleftharpoons Me_3C^{\oplus}FeCl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Me_2C=CH_2 + HCl + FeCl_3$$

$$Me_3C^{\oplus}FeCl_4^{\ominus} + CO \rightleftharpoons Me_3C-CO^{\oplus}FeCl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Me_3C-COCl + FeCl_3$$

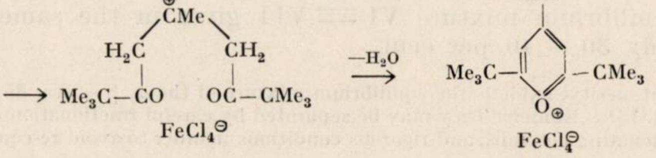
$$Me_3C-COCl + H_2O \longrightarrow \underset{\text{II}}{Me_3C-COOH} + HCl$$

$$Me_2C=CH_2 + Me_3C-CO^{\oplus}FeCl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Me_2\overset{\oplus}{C}-CH_2-CO-CMe_3 \quad FeCl_4^{\ominus}$$

$$Me_2\overset{\oplus}{C}-CH_2-CO-CMe_3 \;\; \xrightleftharpoons{-H^{\oplus}} \;\; \underset{\text{III}}{Me_2C=CH-CO-CMe_3}$$

$$Me_2\overset{\oplus}{C}-CH_2-CO-CMe_3 \;\; \xrightleftharpoons{-H^{\oplus}} \;\; \underset{\text{IV}}{H_2C=CMe-CH_2-CO-CMe_3} \qquad (1)$$

$$\underset{\text{IV}}{H_2C=CMe-CH_2-CO-CMe_3} + Me_3C-CO^{\oplus}\ FeCl_4^{\ominus} \longrightarrow$$

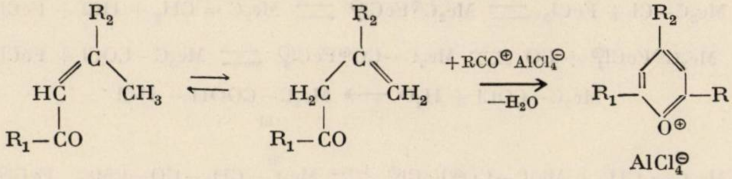


V

This interpretation is based on the nucleophilic reactivity of carbon monoxide which with the t-butyl cation forms the pivaloyl cation. In normal conditions pivaloyl chloride is immediately decarbonylated under the influence of Friedel-Crafts catalysts but under carbon monoxide pressure the decarbonylation reaction becomes reversible and t-butyl chloride may be carbonylated (the reaction was performed in connection with the investigation of the mechanism of the reaction between alkanes [7] and cycloalkanes [8] with carbon monoxide in the presence of aluminium chloride in order to test whether this carbonylation was possible). On the other hand, in the presence of Friedel-Crafts catalysts, t-butyl chloride is readily and reversibly dehydrohalogenated yielding isobutene.

The formation of t-butyl-isobutenyl-ketone III may be normally explained, by monoacylation of isobutene with the pivaloyl cation, and the formation of the pyrylium salt V by diacylation. It was supposed that the second acylation is effected on the β, γ-olefinic isomer (IV) of the ketone III; in the former isomer (IV) the double bond is not conjugated with the carbonyl group and may interact anew with the acylating agent.

If this scheme (1) is correct, other α, β-olefinic ketones VI (which in the presence of Friedel-Crafts catalysts are in mobile equilibrium with their β, γ-unsaturated isomers VII) ought to yield pyrylium salts on reaction with acid chlorides and Friedel-Crafts catalysts. The experiment confirmed this expectation: mesityl oxide (VI, $R_1 = R_2 = CH_3$) forms pyrylium salts VIII with various acid chlorides ($R = CH_3$, C_2H_5 and C_6H_5) in the presence of aluminium chloride [9] according to scheme (2).

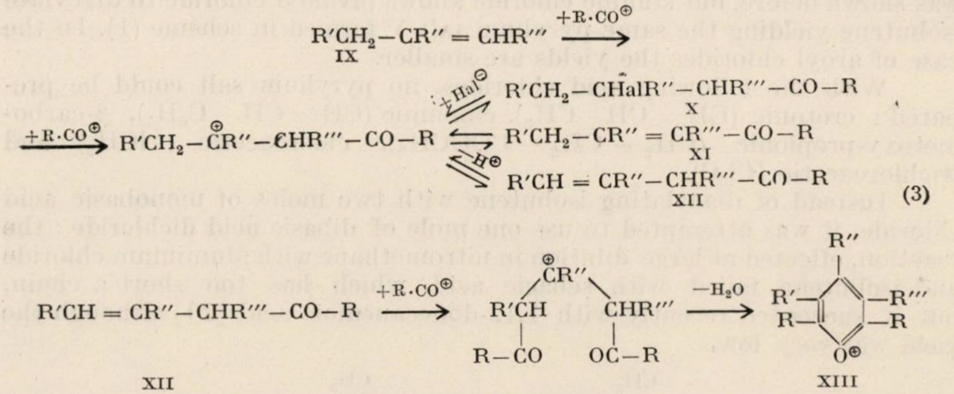


VI VII VIII (2)

This was not surprising, since the literature records the formation of 2,4,6-trimethylpyrylium salts from mesityl oxide, acetic anhydride and sulphoacetic acid [10] or perchloric acid [11]. Likewise, the formation of aryl-substituted pyrylium salts from dypnone (VI, $R_1 = R_2 = C_6H_5$) and Friedel-Crafts acylating agents was known [12]. It was recently shown that in this reaction the β, γ-unsaturated ketone is taking part, as we had supposed: indeed, Praill [13] starting from pure isomesityl oxide (VII, $R_1 = R_2 = CH_3$) secured yields of over 90 per cent of pyrylium salt, while the equilibrium mixture VI $\rightleftharpoons$ VII gives in the same conditions yields of only 30 – 40 per cent.

The usual mesityl oxide is the equilibrium mixture of the α, β – (ca. 85%) and β, γ– unsaturated (ca. 15%) isomers. They may be separated by careful fractionation involving high-efficiency fractionating columns, and rigorous conditions in order to avoid re-equilibration after separation.

Furthermore, if scheme (1) is correct, another synthesis of pyrylium salts must be possible, a simpler reaction starting from easily accessible and cheap initial products, namely by diacylation of olefins IX, after scheme (3)



The Friedel-Crafts acylation of olefins was discovered by Kondakov [14] who used zinc chloride as catalyst. Krapivin [15] made an extensive study of this reaction employing aluminium chloride as catalyst. Neither these pioneers nor subsequent investigators who studied olefin acylation [16]—[19] *) observed the formation of pyrylium salts because they followed the usual working up procedure in Friedel-Crafts reactions, consisting in the hydrolysis with ice and water of the reaction mixture; they studied the organic layer containing products X—XII, while pyrylium salts XIII remained in the aqueous layer.

Only one research group [17] remarked that on acetylation of diisobutene after Kondakov, a crystalline compound is obtained which may be separated from the reaction mixture by filtration and which was assigned the structure of a "zinc chloride complex of a 1,3-diketone". In fact, this complex is a pyrylium chlorozincate, as will be further shown.

Our attempts showed that pyrylium salts may be obtained after scheme (3) in average yields of 50 per cent, of higher purity than when starting from unsaturated ketones, and moreover by a much simpler procedure. For the systematic investigation of this new synthesis (3) all components and reaction conditions were varied [9]. As standard components acetyl chloride, aluminium chloride and isobutene were chosen.

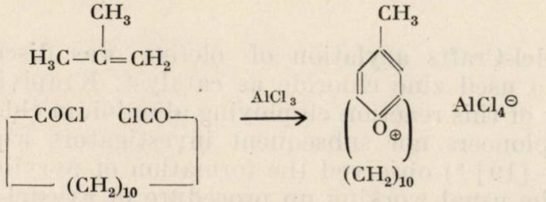
1. *Structure of the acid.* Pyrylium salts XIII were prepared in the presence of aluminium chloride from isobutene and chlorides R—COCl of the following acids (in parentheses the nature of the R residue is given): acetic (CH_3), propionic (C_2H_5), butyric (n—C_3H_7), isobutyric (i—C_3H_7), valerianic (n—C_4H_9), isovalerianic (i—C_4H_9), pivalic (t—C_4H_9), and an aromatic acid: benzoic acid (C_6H_5). The yield increases with increasing number of carbon atoms in the alkyl group; this is probably due to in-

*) In references [14]—[19] only the list of those workers is given who acylated olefins with general formula IX which are able to yield pyrylium salts.

creasing electron-repelling effect of the alkyl group which stabilizes structures Ib — Id. When the alkyl groups are n-propyl or n-butyl, the corresponding pyrylium salts are liquid. In the case of pivaloyl chloride, aluminium chloride promotes decarbonylation at normal pressures as it was shown before, but stannic chloride allows pivaloyl chloride to diacylate isobutene yielding the same pyrylium salt V formed in scheme (1). In the case of aroyl chlorides the yields are smaller.

With the following acid chlorides, no pyrylium salt could be prepared : crotonic ($CH=CH-CH_3$), cinnamic ($CH=CH-C_6H_5$), β-carbometoxy-propionic ($CH_2-CH_2-COOCH_3$), chloroacetic ($ClCH_2$) and trichloroacetic (Cl_3C).

Instead of diacylating isobutene with two moles of monobasic acid chloride, it was attempted to use one mole of dibasic acid dichloride : the reaction, effected at large dilution in nitromethane with aluminium chloride and isobutene, failed with sebacic acid which has too short a chain, but it succeeded recently with 1,12-dodecanedioic acid [20] although the yield was very low.



The pyrylium perchlorate thus obtained may be converted into a bicyclic pyridine differing from the naturally-occurring muscopyridine only by the presence of an extra γ-methyl group. The remarkable feature of this reaction is the formation in one reaction of a bicyclic product starting from non-cyclic compounds.

2. *Nature of the acylating agent and of the catalyst* *). The acylating agent was either an acid chloride and a metallic chloride ($AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$) or an acid anhydride and a Lewis acid ($ZnCl_2$, $BF_3 . Et_2O$) or a Brönsted acid (H_2SO_4, $HClO_4$). In all cases the acid derivative and the catalyst form a complex which behaves as if it were an acyl cation $R-CO^{\oplus}$ (in fact such a free cation is seldom present in the above cases, but for the sake of simplicity, it was written as such in schemes (1) — (3) and in the following ones). The nature of the acylating agent and of the catalyst affect the yield and purity of the pyrylium salt and in some cases also its structure, as will be shown later in the diacetylation of 2-methyl-2-butene (of course, the nature of the anion in the pyrylium salt depends on the catalyst employed, but anions can be readily exchanged metathetically).

*) The term "catalyst" does not strictly apply to the preparation of pyrylium salts after scheme (3) because the "catalyst" usually forms the anion of the pyrylium salt, hence takes part in the reaction. However, in the first stage of the diacylation, namely in the formation of products X—XII, it is a "catalyst" in the true sense of the word, therefore this term was used also for the whole reaction.

3. *Reaction conditions.* The working procedure in olefin diacylation is as follows : into the complex prepared in the cold from the acid chloride and the metallic chloride, the olefin is introduced with stirring and exclusion of atmospheric moisture. In a few cases (with aroyl chlorides, or with mild catalysts such as stannic chloride), heating at 40 — 50° is necessary. The use of a solvent (nitromethane, ethylene dichloride or carbon disulphide) sometimes increases the yield. After completion of the reaction, the mixture is hydrolysed with ice and some hydrochloric acid and products X—XII as well as the eventual solvent are removed by ether extraction or by steam distillation. The aqueous layer containing the pyrylium salt is then treated with a reagent which forms insoluble pyrylium salts (Reinecke salt, chloroplatinic acid, antimony pentachloride, but the most useful and generally used is perchloric acid), or with ammonia in order to form a pyridine. In some cases the pyrylium salt crystallizes directly in the reaction mixture (e.g. in diisobutene diacetylation in the presence of zinc chloride or in isobutene diacetylation in the presence of antimony pentachloride), or in the aqueous layer after hydrolysis (e.g. the chloroferrate V or those resulted in olefin dibenzoylation).

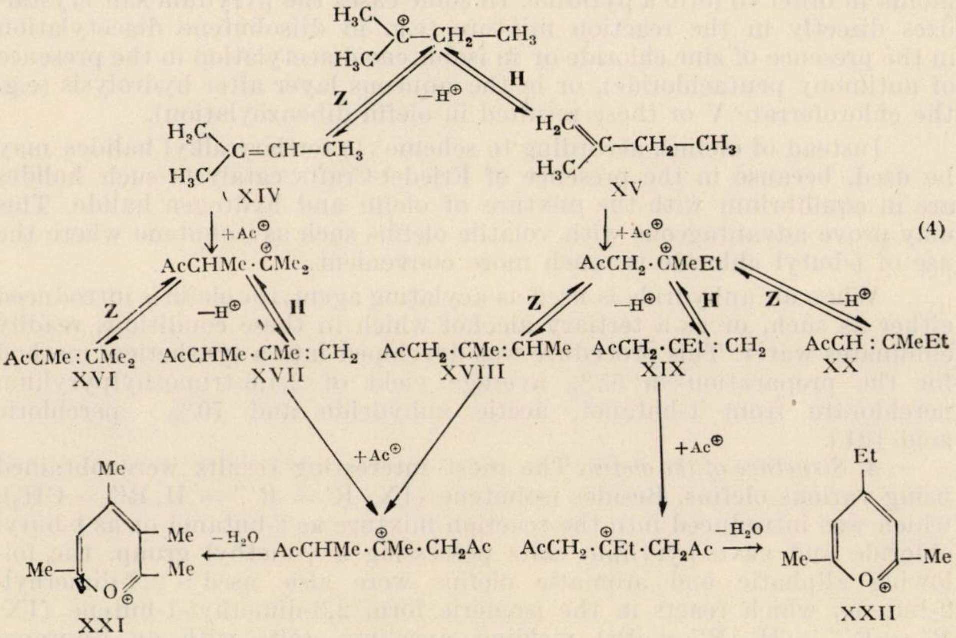
Instead of olefins, according to scheme (1) tertiary alkyl halides may be used, because in the presence of Friedel-Crafts catalysts such halides are in equilibrium with the mixture of olefin and hydrogen halide. This may prove advantageous with volatile olefins such as isobutene where the use of t-butyl chloride is much more convenient.

When an anhydride is used as acylating agent, the olefin is introduced either as such, or as a tertiary alcohol which in these conditions readily eliminates water. This procedure was developed into a synthetical method for the preparation in 55% average yield of 2,4,6-trimethylpyrylium perchlorate from t-butanol, acetic anhydride and 70% — perchloric acid [21].

4. *Structure of the olefin.* The most interesting results were obtained using various olefins. Besides isobutene (IX, $R' = R''' = H, R'' = CH_3$), which was introduced into the reaction mixture as t-butanol or as t-butyl chloride and gave pyrylium salts possessing a γ-methyl group, the following aliphatic and aromatic olefins were also used : 2,3-dimethyl-2-butene, which reacts in the isomeric form 2,3-dimethyl-1-butene (IX, $R' = R''' = H$, $R'' =$ iPr) yielding pyrylium salts with an isopropyl group in γ; α-methylstyrene (IX, $R' = R''' = H$, $R'' = C_6H_5$) which gives pyrylium salts with a phenyl group in γ; 1,2-diphenyl-1-propene (IX, $R' = H$, $R'' = R''' = C_6H_5$) which gives 3,4-diphenyl-substituted pyrylium salts; as yet the preparation of pyrylium salts starting from 1,2,3-triphenylpropene (IX, $R' = R'' = R''' = C_6H_5$) or from methyl methacrylate (IX, $R' = R''' = H$, $R'' = COOCH_3$) were unsuccessful.

An unexpected course of the reaction was noticed in the diacetylation of 2-methyl-2-butene (trimethylethylene), introduced into the reaction mixture either as such, or as t-pentyl alcohol, or as t-pentyl chloride. Under the prevailing conditions during the reaction, this olefin may undergo a reversible isomerization being able to react either as 2-methyl-2-butene XIV (IX, $R' = H$, $R'' = R''' = CH_3$), or as 2-methyl-1-butene

XV (IX, $R' = R''' = H$, $R'' = C_2H_5$, or IX, $R' = R'' = CH_3$, $R''' = H$). The experiment showed [21], [22] that certain catalysts ($AlCl_3$, $SbCl_5$) promote diacetylation with exclusive formation of 2,6-dimethyl-4-ethyl-pyrylium (XXII) originated from the latter olefin XV through Hofmann-type eliminations, while other catalysts ($HClO_4$, $BF_3 . Et_2O$, H_2SO_4) yield predominantly (80 per cent) 2,3,4,6-tetramethylpyrylium (XXI) originated either from the former, or from the latter form of the olefin through Saytzeff-type and Hofmann-type eliminations. Lastly, other catalysts ($FeCl_3$, $TiCl_4$) yield mixtures of the two pyrylium salts XXI and XXII in



(4)

nearly equal proportions, while still other catalysts ($ZnCl_2$, $SnCl_4$) yield according to the reaction conditions mixtures in which one or the other of these two pyrylium salts predominate. The possible reaction paths are outlined in scheme (4), in which letters **Z** and **H** relate to Saytzeff, respectively Hofmann eliminations.

The unsaturated ketones that may be formed by monoacetylation XVI — XX are of alternative types : α, β-unsaturated (XVI and XX)

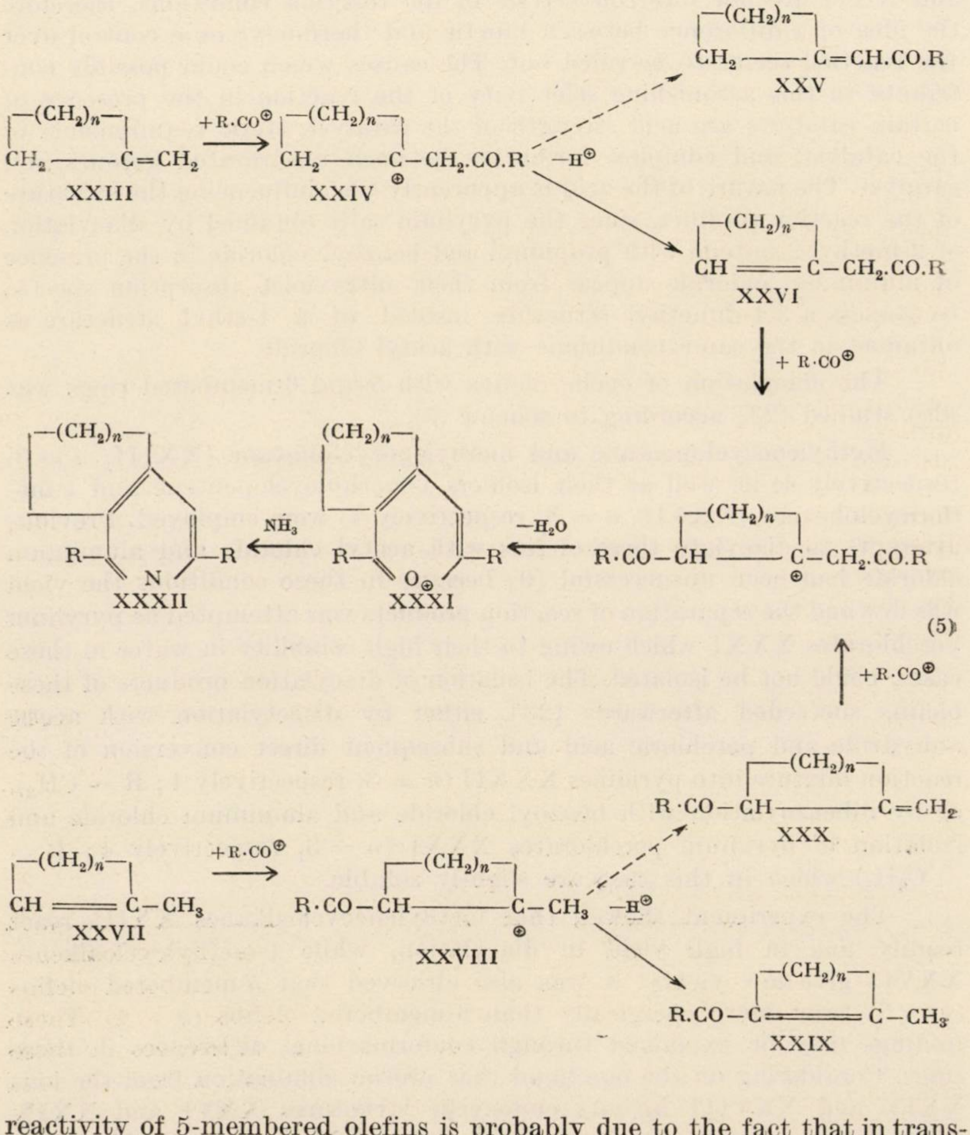
which cannot undergo a second acetylation, and β, γ-unsaturated (XVII — XIX) which through a second acetylation would lead to pyrylium salts XXI, respectively XXII. Which path is followed in the presence of a given catalyst, and what is the reason why one catalyst favours a certain path, cannot be precisely stated at present. The two pyrylium salts XXI and XXII are not interconvertible in the reaction conditions, therefore the idea of a difference between kinetic and thermodynamic control over the reaction seems to be ruled out. The causes which could possibly contribute to this astonishing selectivity of the reaction in the presence of certain catalysts are acid strength of the catalyst, steric requirements of the catalyst, and complex formation between unsaturated ketones and catalyst. The nature of the acid is apparently also influencing the structure of the reaction product, since the pyrylium salts obtained by diacylation of 2-methyl-2-butene with propionyl and benzoyl chloride in the presence of aluminium chloride appear from their ultraviolet absorption spectra to possess a 3,4-dimethyl structure instead of a 4-ethyl structure as obtained in the same conditions with acetyl chloride.

The diacylation of cyclic olefins with 5-and 6-membered rings was also studied [23] according to scheme (5).

Methylenecyclopentane and methylenecyclohexane (XXIII, $n = 3$, respectively 4) as well as their isomers 1-methylcyclopentene and 1-methylcyclohexene (XXVII, $n = 3$, respectively 4) were employed. Previous attempts to diacylate these olefins with acetyl chloride and aluminium chloride had been unsuccessful [9] because in these conditions the yield was low and the separation of reaction products was attempted as pyrylium perchlorates XXXI which owing to their high solubility in water in these cases, could not be isolated. The isolation of diacylation products of these olefins succeeded afterwards [23], either by diacetylation with acetic anhydride and perchloric acid and subsequent direct conversion of the reaction mixture into pyridines XXXII ($n = 3$, respectively 4 ; $R = CH_3$), or by dibenzoylation with benzoyl chloride and aluminium chloride and isolation of pyrylium perchlorates XXXI ($n = 3$, respectively 4 ; $R = C_6H_5$) which in this case are slightly soluble.

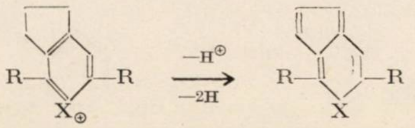
The experiment showed that methylenecycloalkanes XXIII react readily and in high yield in diacylation, while 1-methylcycloalkenes XXVII give low yields ; it was also observed that 5-membered olefins ($n = 3$) react more energically than 6-membered olefins ($n = 4$). These findings may be explained through conformational differences in these rings. Considering on the one hand that proton elimination from the ions XXIV and XXVIII favours endocyclic structures XXVI and XXIX more than exocyclic structures XXV and XXX (in scheme (5) dotted lines indicate unfavourable eliminations), and on the other hand that

only β, γ-unsaturated ketones XXVI and XXX can be once more acetylated to yield pyrylium salts, it immediately follows that methylenecycloalkanes will react better than 1-methylcycloalkenes. The enhanced



reactivity of 5-membered olefins is probably due to the fact that in transformations XXIII → XXIV and XXVII → XXVIII, the eclipsation decreases with 5-membered olefins and increases with 6-membered olefins.

Pyrylium salts XXXI and pyridines XXXII obtained from 5-membered cyclic olefins could serve as starting materials in the synthesis of pseudoazulenes, by dehydrogenation



The heteroatom *X* can be O (pyrylium salts) or NAlk (N-alkylpyridinium salts). The latter compounds can be obtained either directly from pyrylium salts XXXI and primary amines $AlkNH_2$ or through the intermediacy of pyridines XXXII by quaternization with alkyl halides AlkI.

Pyrylium salts XXXI and pyridines XXXII obtained from 6-membered cyclo-olefins represent derivatives of 5,6,7,8-tetrahydro-isobenzypyrylium, respectively of 5,6,7,8-tetrahydro-isoquinoline, difficultly accessible otherwise. The pyridine (XXXII, $n = 4$, $R = CH_3$) was catalytically dehydrogenated yielding 1,3-dimethylisoquinoline identical with the product described in the literature, which had been obtained through a different path [24]. Thus a new synthesis was uncovered for 1,3-disubstituted isoquinolines and the corresponding *Bz*-tetrahydroderivatives.

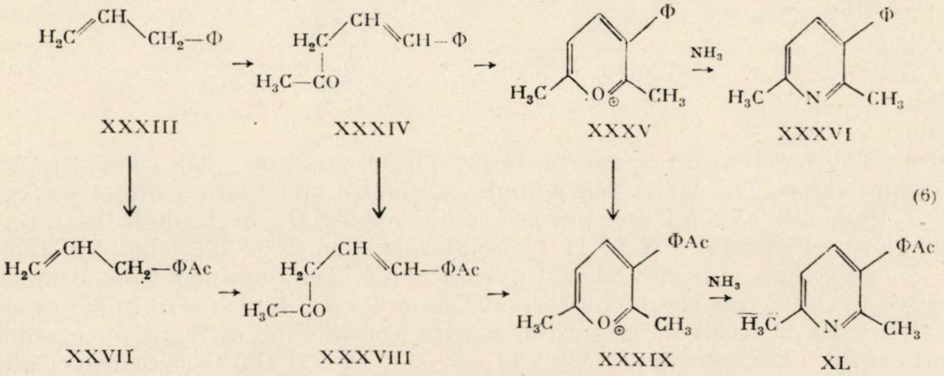
All olefins hitherto mentioned possessed a R″ = Alk or Ar group in formula IX. P. F. G. Praill, who in his studies concerning reactions catalysed by perchloric acid has independently discovered the formation of pyrylium salts from tertiary alcohols, anhydrides and perchloric acid [25], has shown that the R″ residue may also be hydrogen [26]; in this case γ-unsubstituted pyrylium salts are formed.

Bisacylation of allylbenzene XXXIII (IX, $R' = C_6H_5$, $R'' = R''' = H$) ought similarly to yield a pyrylium salt with no substituent in γ position. The study of its acetylation showed [27] that diacylation products cannot be obtained with acetyl chloride and aluminium chloride, but may be isolated with acetic anhydride and perchloric acid. However instead of one as expected, two pyrylium salts were formed; in order to effect their separation, the reaction mixture was converted into pyridines which were fractionated; after the expected 2,6-dimethyl-3-phenyl-pyridine (3-phenyl-2,6-lutidine) XXXVI, a higher-boiling product was obtained, which on the basis of its infrared absorption spectrum was assigned the structure of 3-(*p*-acetylphenyl)-2,6-lutidine (XL) formed through triacetylation.

The complete table of possible reaction pathways is shown in scheme (6). Pyridine XXXVI is undoubtedly produced by the reaction sequence outlined in the upper row, but XL may be formed through several possible pathways.

From these pathways the most plausible appears to be the acetylation of the pyrylium salt XXXV to the pyrylium salt XXXIX inasmuch as a γ-phenyl group is not deactivated towards electrophylic substitution; this occurs only for γ and especially α positions.

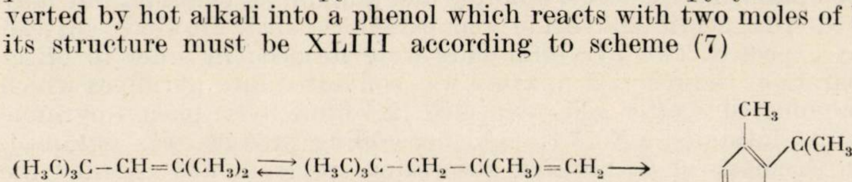
It was mentioned before that on acetylation of diisobutene in the presence of zinc chloride, a crystalline complex was isolated, which was considered to be "a zinc chloride complex of a 1.3-diketone" [17]. No



(6)

$\Phi = C_6H_5$; $\Phi Ac = p\text{-}C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$

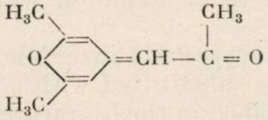
analytical data are given, but mention is made of the conversion of the alleged "complex" into a nitrogen-containing base under the action of ammonia. Subsequent investigators of this reaction [18], [19] do not recall this "complex" whose structure can be obviously interpreted in the light of our present knowledge as being a pyrylium salt. In fact, performing the reaction in the prescribed conditions [17], crystals were indeed obtained; their analysis showed them to be a pyrylium chlorozincate [28]; this conclusion was supported by the easy conversion into a crystalline perchlorate and into a pyridine. Inasmuch as this pyrylium salt is converted by hot alkali into a phenol which reacts with two moles of bromine, its structure must be XLIII according to scheme (7)



(7)

Diisobutene consists in a mixture of the two olefins XLI (20 per cent) and XLII (80 per cent), the latter having a marginal double bond and thus being far more reactive than the former. The latter olefin XLII (IX, R′ = *t*Bu, R″ = CH_3, R‴ = H) yields by diacetylation the 2,4,6-trimethyl-3-t-butyl-pyrylium salt XLIII. In order to see whether more

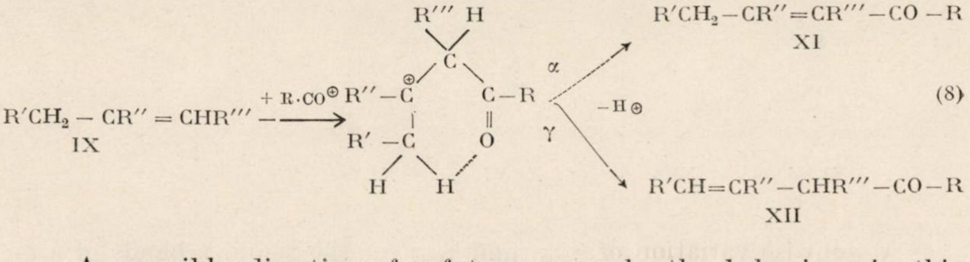
active catalysts promote the formation of a different pyrylium salt as in the case of 2-methyl-2-butene (e.g. XLII could react as IX, R′ = R‴ = = H, R″ = $CH_2.CMe_3$ yielding 2,6-dimethyl-4-neopentyl-pyrylium salts), the acetylation of diisobutene with acetyl chloride and aluminium chloride was also studied. Three polyacetylation products were obtained : a 2,4,6-trimethylpyrylium salt, formed by diacetylation of isobutene produced by depolymerisation; the same pyrylium salt XLIII as above when the acetylating agent consisted in acetic anhydride and zinc chloride; and moreover a pyrone $C_{10}H_{12}O_2$ was formed through isobutene triacetylation. This pyrone may also be obtained from t-butyl chloride and excess acetyl chloride and aluminium chloride under forcible conditions, and posseses probably a very interesting structure of vinylogous pyrone :



The investigation of triisobutene acetylation showed that in the presence of zinc chloride the pyrylium salt obtained was again XLIII, formed from diisobutene produced by partial depolymerization, and that in the presence of aluminium chloride the same three products were obtained as when diisobutene was acetylated with aluminium chloride as catalyst.

Triacetylation of diisobutene to the $C_{10}H_{12}O_2$ pyrone is not the sole method to prepare pyrones through polyacylation : thus acetylation of 1,3-diphenylpropan-2-one with acetic anhydride and perchloric acid gave 2,6-dimethyl-3,5-diphenyl-4-pyrone [29].

The mechanism of pyrylium salt formation by diacylation of olefins IX is undoubtedly that depicted in scheme (3). The preparation of pyrylium salts of higher purity and in larger yields than starting from unsaturated ketones XI ⇄ XII may be explained [30] by preferential γ-proton elimination in the intermediate cation through a cyclic transition state, giving rise to an intermediate enol, according to scheme (8). Thus larger proportions of β, γ-unsaturated ketone XII are obtained than those corresponding to the equilibrium mixture XI ⇄ XII, and this is reflected in the formation of pyrylium salts originated in XII



(8)

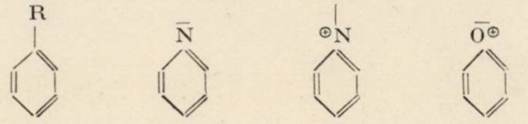
As possible directions for future research, the behaviour in this reaction ought to be studied of simple olefins (propene was recently shown

to yield γ-unsubstituted pyrylium salts) as well as of branched olefins (e.g. terpenes, or olefins resulted from dehydration of Et_3COH or Et_2CMeOH); and also of various acids, such as substituted benzoic acids or long-chain aliphatic acids.

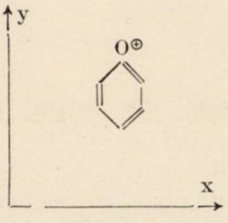
III. ABSORPTION SPECTRA OF PYRYLIUM SALTS

Inasmuch as the new synthesis allowed the preparation of a substantial number of pyrylium salts variously substituted with alkyl and aryl groups, it became interesting to perform a study of physico-chemical properties of those compounds and to establish correlations with the nature of the substituents and with related heterocyclic compounds. The first physico-chemical properties to be explored were the ultraviolet and the infrared absorption spectra.

1. *Electronic absorption spectra* (ultraviolet and visible region) were measured for pyrylium salts substituted with alkyl and/or phenyl groups. Only two spectra were described in the literature, namely those of 2,4,6-trimethyl-[31] and 2,4,6-triphenyl-pyrylium perchlorate [32]. The determination of the absorption spectra of seven pyrylium perchlorates 2,4,6-trisubstituted with various alkyl groups (Me, Et, iPr, tBu), and of seven pyrylium perchlorates 2,3,4,6-tetrasubstituted with phenyl and/or methyl groups allowed some conclusions to be drawn [33] concerning the nature of the absorption bands and the correlation with the spectra of benzene and pyridine derivatives. Thus it was observed that all pyrylium salts presented two absorption bands, denominated in the increasing frequency order x and y (and in some cases a third band x' appears at higher frequencies). Substituents in α-positions cause bathochromic and hyperchromic shifts of the x band (by stabilisation of structures Ic and Id), while substituents in γ-position affect in the same way the y-band (by stabilizing structure Ib). Alkyl groups have, owing to their inductive effect, a much smaller influence than phenyl groups which act through electromeric effects. This observation was interpreted as implying that, just as in benzene and pyridine rings, the y band is polarized along the symmetry axis passing through the heteroatom and the γ-carbon atom, and the x band as polarized in a perpendicular direction, along the line connecting the two α-carbon atoms.



XLIV XLV XLVI XLVII



A stepwise variation of λ_{max} and ε_{max} for the x and y bands of aromatic systems XLIV — XLVII is observed to exist: λ and ε for the x

band increase in this series, and for the *y* band λ increases and ε decreases. The largest steps are found on passing from XLVI to XLVII. Since the comparison could be made only for 2,4,6-trimethylderivatives of the systems XLIV — XLVII, the unsubstituted pyrylium perchlorate XLVII was prepared after Klages [34] and its ultraviolet absorption spectrum was recorded [35]. The conclusions are the same for the unsubstituted systems as for the 2,4,6-trimethylderivatives, mention being made that the methyl groups themselves are causing batho- and hyperchromic effects. These conclusions are borne out by quantum mechanical computations made by Z. Simon and C. Volanschi [36].

The electronic absorption spectra of the two pyrylium salts XXXI ($R = C_6H_5$, $n = 3$ and 4) differ surprisingly from one another [23].

It was observed during the recording of ultraviolet absorption spectra that in neutral solutions the results were poorly reproducible and therefore it was necessary to use dilute perchloric acid as solvent. This observation prompted us to study the photolytic behaviour of pyrylium salts and it was observed that 2,4,6-trimethylpyrylium perchlorate undergoes on irradiation with ultraviolet light in neutral aqueous solution a photolytic conversion into a ketonic product (this work is in progress).

2. *Infrared absorption spectra.* The literature does not mention any infrared spectrum of a pyrylium salt.

Infrared absorption spectra of 21 pyrylium perchlorates substituted in 2,4,6 or 2,3,4,6 with alkyl and/or phenyl groups were determined in potassium bromide pellet, with the Perkin-Elmer 21 spectrophotometer. These spectra are included in the Sadtler catalog [37]. Also the infrared spectra in nujol and hexachlorocyclopentadiene mulls were determined of the unsubstituted pyrylium perchlorate and a few other substituted pyrylium perchlorates with the UR-10 spectrophotometer [38].

All pyrylium salts present an intense absorption band at 6.1 — 6.2 μ (1650 — 1610 cm^{-1}) and a slightly less intense band at ca 6.5 μ (1540 cm^{-1}), related to the 1600, respectively 1500 cm^{-1}, bands of benzene and pyridine. These two bands may serve as a diagnostic for pyrylium salts.

IV. REACTIONS OF PYRYLIUM SALTS

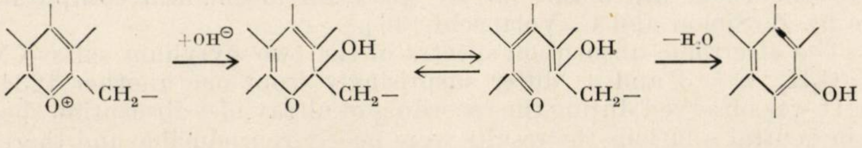
The reactions of pyrylium salts will be classified into reactions of the nucleus and reactions of the substituents.

1. Reactions of the nucleus

The pyrylium nucleus reacts with all nucleophilic reagents owing to the fact that the large electronegativity of the oxygen heteroatom favours structures I*b* — I*d*; in fact, pyrylium salts behave as carbonium salts such as triphenylmethyl perchlorate. It is worth emphasizing however that triphenylmethyl perchlorate is able to extract a hydride ion from 1,5-diketones yielding pyrylium salts [39].

The reactions of the nucleus with nucleophilic reagents will be discussed in the order of the periodic system groups.

A. *Reagents from group VI.* The reaction, with hot aqueous alkaline hydroxides, of pyrylium salts with general formula XLVIII leads to phenols LI according to scheme (9) [3], [40]. The reaction was applied [9] with the purpose of deducing the structure of certain pyrylium salts such as XLIII, or XXI and XXII : the phenol obtained from XXI gives a dibromoderivative, while the phenol obtained from XXII gives a tribromoderivative. Therefore the former pyrylium salt is 2,3,4,6-tetrasubstituted, while the latter is only 2,4,6-trisubstituted.

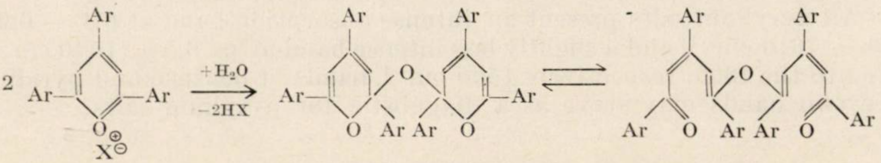


(9)

XLVIII XLIX L LI

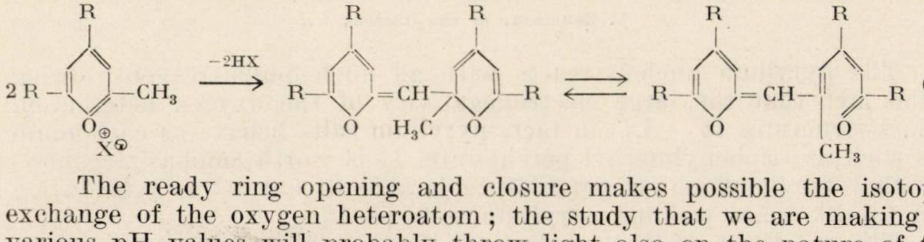
The attempt to prepare phenols from 2-methyl-6-phenyl-pyrylium salts bearing other substituents (methyl, phenyl) in position 4 has shown [9] that under the prevailing reaction conditions an acid splitting of the dicarbonylic intermediate L occurs with formation of benzoic acid.

More interesting but less clear are the conversions undergone by phenyl-substituted pyrylium salts on treatment in mild conditions with weak bases. Tantomeric "pseudobases" are produced [41], mostly with acyclic structure, as well as intensely coloured compounds "pyranhydrones" [42]$_r$, with the structure still uncertain. It seems possible that „triarylpyranhydrones" are in reality compounds with an ethereal bond such as LII, according to Schneider's analytical results, by analogy with tropylium salts which are easily converted into ethers by bases



LII

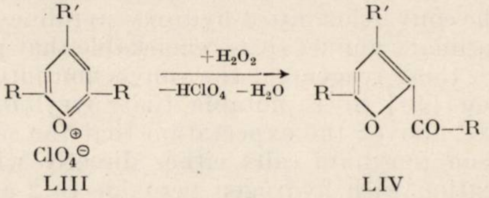
On the other hand, "pyranhydrones" of pyrylium salts with 2-methyl groups may possibly have structures such as those outlined in scheme (10), of vinylogous α-pyrones



(10)

The ready ring opening and closure makes possible the isotopic exchange of the oxygen heteroatom ; the study that we are making at various pH values will probably throw light also on the nature of the pseudobases and of their eventual *cis-trans* isomerism.

The reaction of 2,4,6-trialkylsubstituted pyrylium salts (LIII) with hydrogen peroxide in neutral or acid medium leads [43] to furan derivatives LIV after scheme (11).



(11)

This ring contraction takes place in ca. 60% yield and presents both a preparative interest for the synthesis of otherwise unaccessible 3,5-dialkyl-2-acyl-furans LIV, and a theoretical value because it is the first general conversion of pyrylium salts into five-membered heteroaromatic compounds. Hydrogen peroxide oxidation of phenyl-substituted pyrylium salts yields ketones or esters with ring splitting [44]; only in one case, namely in the hydrolysis of 2,3,4,6-tetraphenylpyrylium perbromide, was a ring contraction to a furyl ketone similar to LIV observed [45].

The reaction (11) was applied to the following series of pyrylium salts LIII [43]:

LIII	R	R'
a	CH_3	CH_3
b	CH_3	C_2H_5
c	C_2H_5	CH_3
d	CH_3	$CH(CH_3)_2$
e	$CH(CH_3)_2$	CH_3
f	$C(CH_3)_3$	CH_3

Compounds LIV*a*, LIV*b* and LIV*d*, obtained from LIII*a*, LIII*b* and LIII*d* respectively, were oxidized with hypobromite to substituted 2-furoic acids, and the structure of the acid prepared from LIV*a* was proved through its identity with 3,5-dimethyl-2-furoic acid [46]. Compounds LIV*a* — *f* which are liquids were characterized through their semicarbazones and 2,4-dinitrophenylhydrazones (2,4-DNP). In doing so, it was observed that ketones LIV*a* — *d* behave normally, that LIV*e* did not give a semicarbazone but gave slowly a 2,4-DNP of lighter red than the 2,4-DNPs of LIV*a* — *d*, and that LIV*f* gave neither a semicarbazone, nor a 2,4-DNP. These observations were explained by the presence of steric hindrance in LIV*e* and especially in LIV*f*.

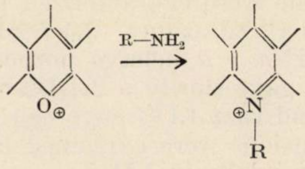
Electronic absorption spectra, as well as infrared spectra of the ketones LIV*a* — *f* and of 2,4-DNPs LIV*e* were measured; 2,6-DNPs of ketones LIV*a* — *d* (LIV*e* and LIV*f* do not react) and 2,4,6-TNPs of ketones LIV*a* — *e* (LIV*f* does not react) were prepared and their electronic absorption spectra were measured [47]. These spectra support the hypothesis of steric hindrance in 2,4-DNP and 2,4,6-TNP of LIV*e*; the infrared absorption spectra present no irregularities in the series LIV*a* — *f*, therefore

the steric hindrance is manifested only in functional derivatives with bulky groups such as di- or trinitrophenylhydrazones.

The conversion of pyrylium salts into 2-acylfurans is also interesting because 2-acylfurans give many reactions, some of which of preparative value. Thus are : the conversion into 3-hydroxy-pyridines [48] on treatment with ammonia or primary amines (it is remarkable that pyrylium salts also give pyridines with these reagents) ; the conversion into phenols by catalytic hydrogenation [49] (it is notable that pyrylium salts also yield phenols as indicated above ; the expectation that the same phenols ought to be obtained from pyrylium salts either directly with hydroxides, or indirectly by oxidation with hydrogen peroxide to 2-acylfurans followed by their catalytic reduction is being verified at present by N. I. Shuikin) ; the conversion into aminophenols under the action of secondary amines [50] ; and into naphtalene derivatives by Friedel-Crafts reaction with aromatic nuclei [51]. In all these reactions, a ring expansion occurs, and thus a six-membered ring is again obtained. These ring contractions and enlargements are remarkable since there are very few analogies in the heterocyclic chemistry (cf. as example in the oxazole series [52]). Moreover 2-acylfurans also undergo transformations without affecting the ring (such as the conversion into vinylfurans or furylamines [53]), or with ring opening (such as the isomerization of carbinols produced through reduction [54] or oxidation to acids [55]). By the finding of a simple path towards substituted 2-acylfurans a wide range of possible applications is made available.

The reaction of pyrylium salts with acid sulphides or hydrogen sulphide leads to thiopyrylium salts [3], [32]. Reactions with selenium and tellurium derivatives were not yet explored.

B. *Reagents from group V*. The most general and important reaction of pyrylium salts is their conversion into pyridines on treatment with ammonia and into pyrydinium salts on treatment with primary amines [3], [9], [40]. All the pyrylium salts prepared through olefin diacylation were converted by ammonia into pyridines which may be easily characterized, e.g. as picrates, picrolonates, chloroplatinates, etc. A synthesis of pyrylium salts is therefore at the same time a pyridine synthesis.



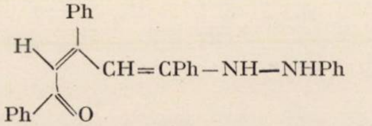
LV

The applications of this reaction are far from being exhausted. The following directions for future research may be indicated : analytical applications, for instance the possibility of discrimination between primary amines which behave as above, secondary amines which react otherwise [11], [56] and tertiary amines which do not react, and of characterization of primary amines as pyridinium salts ; practical applications, e.g. the

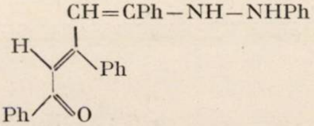
preparation of cationic soaps with long-chain primary amines, the modification of colour or biological action of dyestuffs or pharmaceuticals with free primary amino groups; possible synthesis of new heterocycles with $N^{\oplus}$ in bridgehead positions, for instance in the reaction of 2-methylpyrylium salts with 2-amino-tropone or with *o*-amino-benzaldehyde. The reaction with aminoacids was explored only for the particular case of glycine [9] and it was shown that 2,4,6-trialkylpyrylium perchlorates give with glycine 2,4,6-trialkyl-N-carboxymethyl-pyridinium salts (LV, R = $= CH_2.COOH$). This reaction could find applications in biochemistry.

Hydroxylamine readily converts pyrylium salts into pyridine-N-oxides (LV, R = $0^{\ominus}$); the reaction was discovered by E. Schmitz [57] and independently by us [9]. The chemistry of heterocyclic N-oxides took a tremendous impetus in the last years, and this method is one of the simplest for the preparation of polysubstituted derivatives.

Phenylhydrazine gives with pyrylium salts coloured $N^{\oplus}$, $N^{\ominus}$-pyridinium betaines (LV, R = $^{\ominus}NC_6H_5$) [58], [59]. In the reaction with 2,4,6-triphenyl or 2,4-diphenyl-6-methyl-pyrylium iodides an intermediate "α-hydrazide" may be isolated, which is converted by acids into the betaine and which on heating in ethanol isomerizes to a "β-hydrazide" which is no longer able to form a pyridine. These facts were not satisfactorily interpreted; it was recently argued that the two "hydrazides" were azo-hydrazo isomers [56]. Our IR and UV spectroscopic studies [60] prompt us to suppose that the two hydrazides are the *cis* isomer LVI (α) and the *trans* isomer LVII (β).



LVI



LVII

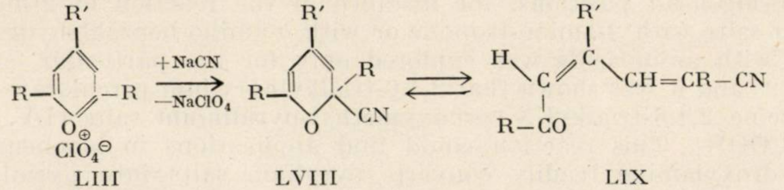
The presence of a ketonic group is clearly indicated by the infrared spectrum [56], [60] and by the conversion into functional derivatives (phenylhydrazones) [58]. The attempt to prepare 2,4-dinitrophenylhydrazones [60] showed that α- as well as β-hydrazides undergo splitting with formation of acetophenone. An analogous splitting is observed in the reaction of triphenylpyrylium salts with benzyl-lithium, when naphtalene derivatives are formed [61].

Adducts of triphenylphosphine with benzopyrylium salts were isolated [62]. This reagent was not yet applied to monocyclic pyrylium salts.

C. *Reagents from group IV*. Nucleophilic reagents of carbon may be classified in stable carbanions (cyanides, acetylenes, cyclopentadienes), organometallic compounds (organomagnesium and organolithium derivatives) and compounds with active methyl or methylene groups. Inasmuch as this chapter is largely covered by Dimroth's review [3] who is himself responsible for most advances in this field, only developments subsequent to this review will be mentioned here.

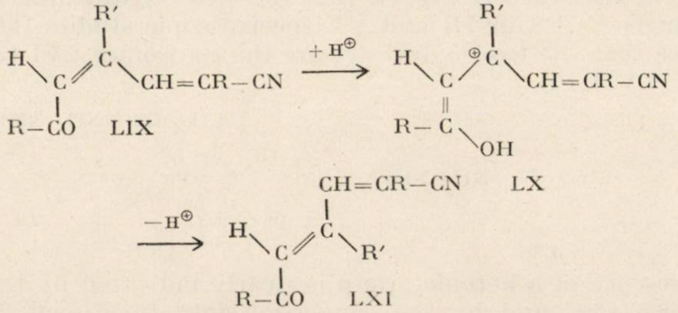
The reaction of pyrylium salts with alkali cyanides was not described in the literature. We found [63] that the reaction takes place rapidly and

quantitatively in cold aqueous solution leading to cyanoketones LIX (as in other cases, e.g. in schemes 9, 10 and 11, cyclic structures LVIII are merely intermediates), according to scheme (12).



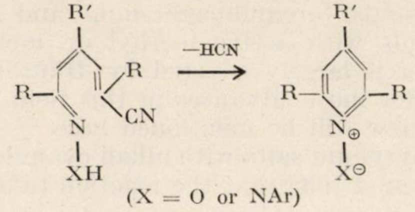
(12)

The structure of compounds LIX results from their reactions [63] and absorption spectra [64]; they show two unexpected reactions. The first concerns their behaviour towards acids : cyanoketones LIX present a surprisingly high basicity, being soluble in 6n hydrochloric acid. If this solution is immediately diluted with water, isomeric compounds LXI are precipitated, possessing different physical properties and yielding different functional derivatives (semicarbazones, 2,4-DNP) with higher melting points. We suppose that a *cis* → *trans* isomerization is involved since in the intermediate cation LX the rotational barrier around the double bond in LIX is lowered. The process is shown in scheme (13)



(13

The second unexpected reaction concerns the behaviour of arylhydrazones of *cis*-cyanoketone LIX : at ca. 140° these decompose eliminating hydrogen cyanide and resolidify to higher melting compounds. It was proved [64] that these higher-melting products are N$^{\oplus}$, N$^{\ominus}$-betaines which may be also obtained from pyrylium salts and arylhydrazines. Similarly react oximes of cyanoketones LIX eliminating hydrogen cyanide and yielding pyridine-N-oxides. The *cis*-cyanoketones LIX themselves react with ammonia and give pyridines and hydrogen cyanide. Derivatives of the isomeric *trans* ketones LXI do not eliminate hydrogen cyanide.



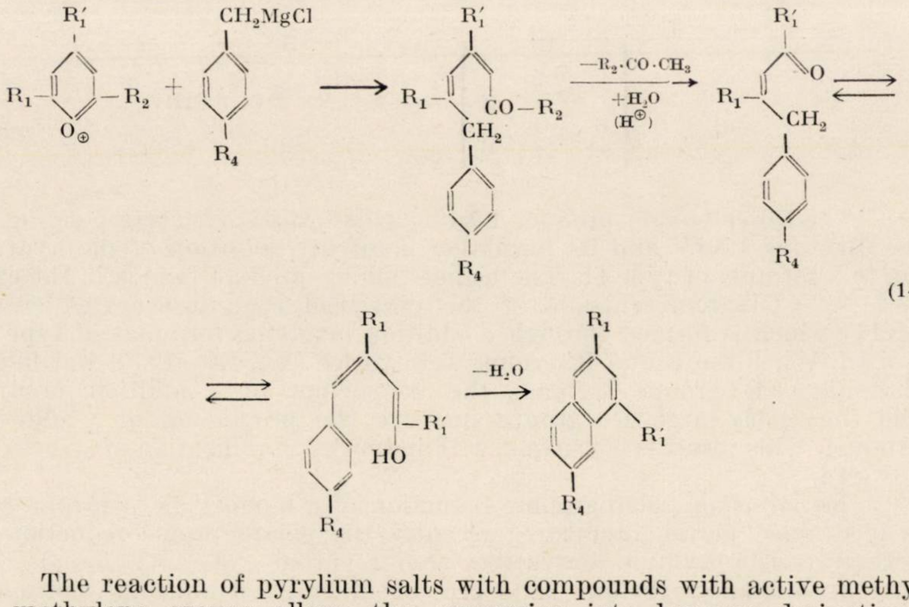
(X = O or NAr)

The study of these cyanoketones and the isolation of the two isomeric forms throws light also on the mechanism and structure of products of other reactions of pyrylium salts, for instance with phenylhydrazine.

The reaction of pyrylium salts with acetylenes possessing a marginal methinic group has not been investigated as yet.

On the contrary, the reaction of pyrylium salts with cyclopentadiene, discovered by Hafner, was intensely studied and represents the most convenient, simple and elegant azulene synthesis. This reaction will not be dealt with here since it is amply described in other papers [3], [65].

The reaction of pyrylium salts with organometallic compounds may yield, according to the conditions, a variety of products. It must be emphasized at the outset that the first synthesis of pyrylium salts was accomplished starting from γ-pyrones and organomagnesium derivatives [40]. With other proportions of reagents, pyrones and Grignard reagents may yield either benzenic hydrocarbons, or dihydropyrans [66]. Pyrylium salts give with organomagnesium derivatives, acyclic unsaturated ketones [67], but with the Grignard reagent of *p*-halo-dimethylaniline water is eliminated and an aminobiphenyl derivative results. Lastly, with benzylmagnesium halides, either tetrasubstituted benzenic derivatives are formed [3], [68], or on acidification of the pyranic adducts acetophetone is splitted off and naphtalene derivatives are produced [61]. This last process may be represented by scheme (14).

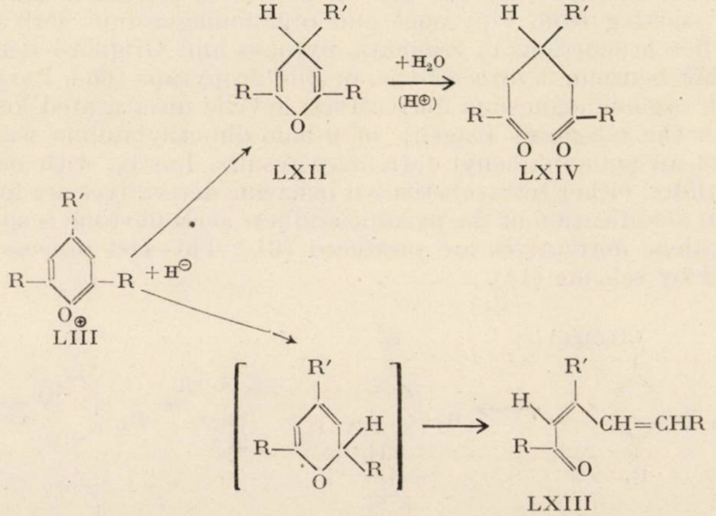


(14)

The reaction of pyrylium salts with compounds with active methyl or methylene groups allows the conversion into benzene derivatives. Thus with nitromethane, nitrobenzene is formed [3], [68], with acetoacetic ester there result benzoic esters, with acetylacetone, acetophenones and with cyanoacetic ester, benzonitriles [3], [69]. On the other hand, malonic

ester and malodinitrile give phenolcarboxylic acids, respectively aminonitriles [3], [70]. If the pyrylium salt is unsubstituted in α or γ positions, these carbanions add reversibly; this "coupling" may be of preparative value allowing the replacement of substituents [71].

From nucleophilic reagents which were not mentioned in this classification, the hydride ion deserves mention. Although reduction studies with lithium aluminium hydride were made for benzopyrylium salts [72], such studies have not yet been performed for monocyclic pyrylium salts. We found [73] that sodium borohydride reduces 2,4,6-trialkylsubstituted pyrylium salts in cold aqueous solution to two products LXII and LXIII (which may be separated by fractionation), according to scheme (15).



(15)

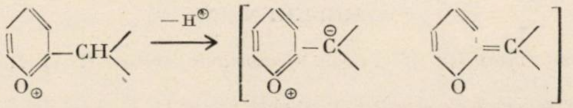
The lower-boiling product LXII yields a bis-DNP corresponding to the diketone LXIV and its formation involves γ-addition of the hydride ion to a formula of type Ib. The higher boiling product (which in the case $R = R' = CH_3$ represents 4/5 of the total yield) is an unsaturated ketone LXIII which is formed through α-addition involving formulas of type Ic and Id. When the R and R′ groups were varied (Me, Et, iPr) it was found that large R groups increase the proportion of α-addition product and conversely large R′ groups increase the proportion of γ-addition product. This result is consistent with inductive stabilization of structures Ib — Id.

No study of polarographic reduction of a monocyclic pyrylium salt is mentioned in the literature; recently the polarographic reduction of several benzopyrylium derivatives was reported [74]. We found [75] that 2,4,6-trialkylpyrylium salts present in buffered aqueous solution a reversible one-electron wave with half-wave potential ca. —0.7 volts, whose height satisfies the Ilcovič equation for a true diffusion current. This wave is little affected by the pH in the range 0.5 — 3.0, but at higher pH-values maxima appear. In non-buffered solution with lithium chloride

as the supporting electrolyte the hydrogen discharge potential is shifted to more negative values and another wave is visible at ca. −1.4 volts.

2. Reactions of substituents

A. *Alkyl substituents.* As in the pyridine series, alkyl groups bound in α or γ positions of the pyrylium nucleus are activated, probably through stabilization of anhydromethylenic forms LXV.



LXVa LXVb

Thus methyl groups in α or γ are able to enter condensation reactions with aldehydes or ketones [32], [76], and the activity of methyl groups in pyrones is appreciably enhanced by alkylation to alkoxypyrylium salts [77], [78]. The nitrosation or coupling with nitrosoderivatives of pyrylium salts substituted with alkyl groups in α or γ positions does not seem to have been reported.

This activity must manifest itself in the possibility of isotopic exchange of alkyl-bound hydrogen. Preliminary attempts show [79] that 2,4,6-trimethylpyrylium perchlorate is deuterated to 2,4,6-tri-d_3-methyl-pyrylium on simple dissolution in heavy water at pH 7.

B. *Aryl substituents.* Nitration of 2,4,6-triphenyl-pyrylium perchlorate yields a trinitrophenyl-pyrylium perchlorate in which phenyls from 2 and 6 positions are nitrated in *meta* and the phenyl from 4 is nitrated in *para* [80]. This proves that the electron deficiency in α is much larger than in γ, or in other words that structures Ic and Id predominate over Ib. Furthermore it was shown in § II.4 that phenyl groups in β may be acylated in *para* [27] therefore the electron deficiency in β is even smaller than in γ.

C. *Alkoxyl substituents.* Nucleophilic substitution of α or γ-alkoxy groups is remarkably easy, for example with hydrogen sulphide or with secondary amines [81] or with compounds with active methylene groups [78].

V. CONCLUSIONS

The method of preparation exposed and the reactions discussed evidence that pyrylium salts constitute an easily accessible class of compounds with remarkable physico-chemical properties, the most useful and interesting of which refer to their nucleophilic activity which is remarkably high for aromatic compounds.

This reactivity is explained by the structural peculiarities of pyrylium salts; it allows their easy conversion into aromatic compounds from the benzene or pyridine group, or into acyclic compounds. Practical applications of these reactions may be foreseen.

It may be said that although pyrylium salts possess aromatic character, this is not very pronounced owing to the great electronegativity of the $O^{\oplus}$ heteroatom. From an energetic point of view, pyrylium salts are situated on a higher energetic level than other aromatic compounds and consequently they constitute one of the few, and probably the one with the widest range and scopes, doorways between aliphatic and aromatic compounds.

REFERENCES

1. N. CAMPBELL, in *Chemistry of Carbon Compounds*, editor E. H. Rodd, Elsevier, 1959, vol. IVB, p. 809;
   J. FRIED, in *Heterocyclic Compounds*, editor R. C. Elderfield, J. Wiley and Sons, New York, 1950, vol. I, p. 343;
   A. A. MORTON, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Mc Graw-Hill, New York, 1946;
   A. ALBERT, *Heterocyclic Chemistry*, The Athlone Press, University of London, 1959;
   A. R. KATRITZKY, J. M. LAGOWSKI, *Heterocyclic Chemistry*, Methuen (London) and Wiley (New York), 1960;
   R. M. ACHESON, *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Interscience Publishers, New York, 1960.
2. L. A. CAVALIERI, Chem. Revs., **41**, 525 (1947).
3. K. DIMROTH, Angew. Chem., **72**, 331 (1960).
4. H. MEERWEIN and co-workers, J. prakt. Chem., **154**, 83 (1939).
5. A. N. NESMEIANOV, Bull. Soc. Chim. France, 987 (1960);
   А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ, ДАН, **117**, 626 (1957).
6. A. T. BALABAN, Studii și cercetări de Chimie, Acad. R.P.R., **7**, 257 (1959);
   A. T. BALABAN, Z. SIMON, Tetrahedron (in the press).
7. A. T. BALABAN, C. D. NENITZESCU, Liebigs Ann. Chem., **625**, 66 (1959).
8. — Tetrahedron, **10**, 55 (1960).
9. — Liebigs Ann. Chem., **625**, 74 (1959), (Part I).
10. W. SCHNEIDER, A. SACK, Ber. dtsch. chem. Ges., **56**, 1786 (1923).
11. O. DIELS, K. ALDER, Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 716 (1927).
12. P. P. HOPF, R. J. W. LE FÈVRE, J. Chem. Soc., 1989 (1938).
13. P.F.G. PRAILL, personal report.
14. J. KONDAKOV, Bull. Soc. chim. France, [3], **7**, 576 (1892); Ber. dtsch. chem. Ges., **27**, 309 (1894); ЖРФХО, **25**, 439 (1899); **26**, 5, 232, (1894); *О синтезах под влиянием хлористого цинка в ряду жирных соединений*, Варшава, 1894.
15. S. G. KRAPIVIN, Bull. Soc. Imp. Naturalistes Moscou, *1* (1908); Chem. Zentr., **I**, 1336 (1910); Chem. Abstr., **5**, 1281 (1911); *Действие галоидангидридов уксусной кислоты на ненасыщенные углеводороды в присутствии галоидных солей алюминия*, Москва, 1909.
16. G. DARZENS, C. R. Acad. Sci. Paris, **150**, 707 (1910);
   G. DARZENS, H. ROST, ibid., **151**, 758 (1910);
   H. WIELAND, L. BETTAG, Ber. dtsch. chem. Ges., **55**, 2246 (1922);
   C. D. NENITZESCU, I. G. GAVĂT, Liebigs Ann. Chem., **519**, 260 (1935);
   P. G. STEVENS, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 450 (1934);
   J. COLONGE, K. MOSTAFAVI, Bull. Soc. chim. France, [5], **6**, 335, 342 (1939);
   J. COLONGE, E. DUROUX, ibid., [5], **7**, 459 (1940);
   J. COLONGE, P. DUMONT, ibid., 38 (1947);
   J. COLONGE, J. CHAMBION, ibid., 999, 1002, 1006 (1947); C. R. Acad. Sci. Paris, **224**, 128 (1947);
   T. MOREL, P. E. VERKADE, Rec. Trav. Chim., **67**, 539 (1948); **68**, 619 (1949); **70**, 35 (1951).
17. A. C. BYRNS, T. F. DOUMANI, Ind. Eng. Chem., **35**, 349 (1943); U.S. Pat. 2 453 619, Chem. Abstr. **43**, 2634 (1949).

18. P. ARNAUD, C. R. Acad. Sci. Paris, **244**, 1785 (1957).
19. А. П. МЕШЧЕРЯКОВ, Л. В. ПЕТРОВА, Ю. П. ЕГОРОВ, ЖОК, **28**, 2588 (1958); А. П. МЕШЧЕРЯКОВ, Л. В. ПЕТРОВА, А. Д. ПЕТРОВ, Изв. АН, ОХН, **98** (1960).
20. A. T. BALABAN, M. GAVĂŢ, C. D. NENITZESCU, (unpublished work).
21. A. T. BALABAN, C. D. NENITZESCU, J. Chem. Soc., (in the press) (Part II).
22. — Tetrahedron Letters, *2*, 7 (1960).
23. — J. Chem. Soc., (in the press) (Part III).
24. B. WITKOP, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1424 (1948).
25. P. F. G. PRAILL, Chem. and Ind., 1123 (1959).
26. P. F. G. PRAILL, A. L. WHITEAR, Proc. Chem. Soc., 312 (1959).
27. A. T. BALABAN, M. GAVĂŢ, G. MATEESCU, C. D. NENITZESCU, J. Chem. Soc., (in the press) (Part IV).
28. А.Т. БАЛАБАН, А. ГЕНЯ, К.Д. НЕНИЦЕСКУ, Изв. АН, ОХН., 1102 (1961) (Part V).
29. A. T. BALABAN, G. MATEESCU, C. D. NENITZESCU, Studii şi cerc. chimie, Acad. R.P.R., **9**, 211 (1961); this journal, succeeding paper.
30. P. F. G. PRAILL, B. SAVILLE, Chem. and Ind., 495 (1960).
31. R. C. GIBBS, J. R. JOHNSON, E. C. HUGHES, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 4895 (1930).
32. *a*) R. WIZINGER and co-workers, Helv. Chim. Acta, **34**, 2290 (1951); **39**, 1, 5 (1956); *b*) R. WIZINGER, P. ULRICH, ibid., 207, 217; *c*) H. KATO, T. OGAWA, M. OHTA, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1467 (1960).
33. A. T. BALABAN, V. E. SAHINI, E. KEPLINGER, Tetrahedron, **9**, 163 (1960).
34. F. KLAGES, H. TRÄGER, Ber. dtsch. chem. Ges., **86**, 1327 (1953).
35. А. Т. БАЛАБАН, К. Д. НЕНИЦЕСКУ, Изв. АН, ОХН, 2064 (1960).
36. Z. SIMON, C. VOLANSCHI, Studii şi cerc. Chimie, Acad. R.P.R., **8**, 641 (1960); З. СИМОН, Оптика и спектроскопия, (in the press).
37. SADTLER STANDARD SPECTRA, S. P. Sadtler and Son, Research Laboratories.
38. A. T. BALABAN, G. MATEESCU, (unpublished work).
39. M. SIEMIATYCKI, R. FUGNITTO, Bull. Soc. chim. France, 538 (1961).
40. A. BAEYER, J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem., **384**, 208 (1911); **407**, 332 (1914).
41. J. A. BERSON, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 358, 5172 (1952); **75**, 3521 (1953).
42. W. SCHNEIDER, H. F. W. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges., **54**, 1484 (1921); W. SCHNEIDER, F. SEEBACH, ibid., 2285; W. SCHNEIDER, A. ROSS, ibid., **55**, 2775 (1922); W. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem., **432**, 297 (1923).
43. A. T. BALABAN, C. D. NENITZESCU, Chem. Ber., **93**, 599 (1960).
44. W. DILTHEY, F. QUINT, J. prakt. Chem., **131**, 1 (1931); F. QUINT, W. DILTHEY, Ber. dtsch. chem. Ges., **64**, 2082 (1931); W. DILTHEY, W. HÖSCHEN, J. prakt. Chem., **138**, 42 (1933); W. DILTHEY, F. DAHN, ibid., **141**, 61 (1934).
45. F. QUINT, R. PÜTTER, W. DILTHEY, Ber. dtsch. chem. Ges., **71**, 356 (1938).
46. T. REICHSTEIN, H. ZSCHOKKE, A. GEORG, Helv. Chim. Acta, **14**, 1277 (1931).
47. A. T. BALABAN, P. T. FRANGOPOL, E. KEPLINGER, C. LUPU, C. D. NENITZESCU, (unpublished work).
48. W. BORSCHE, H. LEDITSCHKE, K. LANGE, Ber. dtsch. chem. Ges., **71**, 957 (1938); H. LEDITSCHKE, Chem. Ber., **85**, 202, 483 (1952); **86**, 123, 612 (1953); W. GRUBER, Canad. J. Chem., **31**, 564 (1953); H. SUGISAWA, H. SUGIYAMA, K. ASO, J. Agric. Chem. Soc. Japan, **34**, 411 (1960).
49. Н. И. ШУЙКИН, И. Ф. БЕЛЬСКИЙ, ДАН, СССР, **116**, 621 (1957); **127**, 91, 359 (1959); **132**, 861 (1960); ЖОХ, **29**, 1093, 1096 (1959).
50. L. BIRKOFER G. DAUM, Angew. Chem., **72**, 707 (1960).
51. H. GILMAN, A. MCCORKLE, N. O. CALLOWAY, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 745 (1934); A. MCCORKLE, J. A. V. TURCH, Proc. Iowa Acad. Sci., **43**, 205 (1936).
52. A. DORNOW, H. HELL, Chem. Ber., **93**, 1998 (1960).
53. А. А. ПОНОМАРЕВ, Н. П. МАСЛЕННИКОВА, Н. В. АЛАКИНА, А. П. КРИВЕНЬКО, ДАН, СССР, **131**, 1355 (1960).
54. В. Г. БУКАРОВ, Т. Е. ПОЗДНЯКОВА, Изв. АН, ОХН, 1108 (1960).
55. А. П. ТЕРЕНТЬЕВ, Р. А., ГРАЧЕВА, Л. М. ВОЛКОВА, ЖОХ, **30**, 2947 (1960).
56. R. LOMBARD, A. KRESS, Bull. Soc. chim. France, 1528 (1960).

57. E. Schmitz, Chem. Ber., **91**, 1488 (1958).
58. W. Schneider, Liebigs Ann. Chem., **438**, 115 (1924);
W. Schneider, W. Müller, ibid., 147;
W. Schneider, K. Weiss, Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 2445 (1928);
W. Schneider, W. Riedel, ibid., **74**, 1252 (1941).
59. K. Dimroth, G. Arnoldy, S. V. Eicken, G. Schiffler, Liebigs Ann. Chem., **604**, 221 (1957).
60. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, G. Mateesco, C. D. Nenitzesco, Bull. Soc. chim. France (in the press).
61. K. Dimroth, K. H. Wolf, Angew. Chem., **72**, 778 (1960).
62. L. Horner, B. Nippe, Ber. dtsch. chem. Ges., **91**, 67 (1958).
63. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, J. Chem. Soc., (in the press).
64. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, G. Mateescu, (unpublished work).
65. K. Hafner, H. Kaiser, Liebigs Ann. Chem., **618**, 140 (1958);
K. Hafner, Angew. Chem., **70**, 419 (1958).
66. R. Gompper, O. Christmann, Angew. Chem., **71**, 32, 378 (1959).
67. G. Köbrich, Angew. Chem., **72**, 348 (1960).
68. K. Dimroth, G. Bräuniger, G. Neubauer, Chem. Ber., **90**, 1634 (1957);
K. Dimroth, G. Neubauer, H. Möllenkamp, G. Oosterloo, ibid., 1668.
69. K. Dimroth, G. Neubauer, Chem. Ber., **92**, 2042 (1959).
70. — Chem. Ber., **92**, 2046 (1959).
71. F. Kröhnke, K. Dickoré, Chem. Ber., **92**, 46 (1959).
72. A. Müller, M. Lemper-Sréterl, A. Karczag-Wilhelms, J. Org. Chem., **19**, 1533 (1954).
73. A. T. Balaban, G. Mihai, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron (in the press).
74. M. Vajda, Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 1952 (1960).
75. E. Gîrd, A. T. Balaban, J. Electronal. Chem. (in the press).
76. J. S. Buck, I. M. Heilbron, J. Chem. Soc., **123**, 2521 (1923);
F. M. Hamer, I. M. Heilbron, ibid., 251 (1932);
H. Brockmann, Ber. dtsch. chem. Ges., **77**, 347, 529 (1944).
77. R. M. Anker, A. H. Cook, J. Chem. Soc., **117** (1946);
A. Szuchnik, Rocz. Chem., **30**, 73 (1956).
78. M. Ohta, H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 707 (1959).
79. A. T. Balaban, E. Gîrd, P. T. Frangopol, (unpublished work).
80. G. Le Fèvre, R. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 2894 (1932).
81. L. C. King, F. J. Ozog, J. Org. Chem., **20**, 448 (1955).

PYRYLIUM SALTS OBTAINED BY DIACYLATION OF OLEFINS

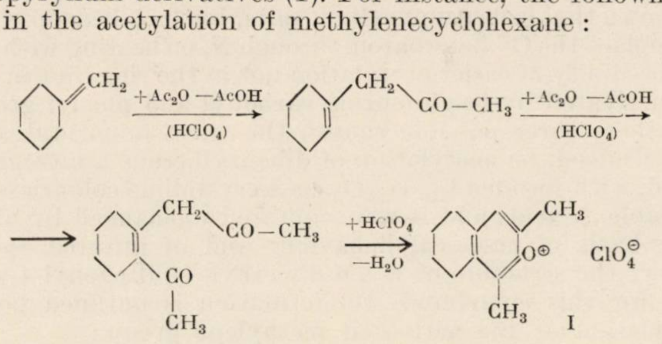
PART VI. ACETYLATION OF BENZYL-KETONES *)

BY

A. T. BALABAN, G. D. MATEESCU and C. D. NENITZESCU

MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

As it was previously shown [1], bisacylation of 1-methylcyclohexene or, better, of methylenecyclohexane, leads to 5,6,7,8-tetrahydroisobenzopyrylium derivatives (I). For instance, the following reactions take place in the acetylation of methylenecyclohexane :



(1)

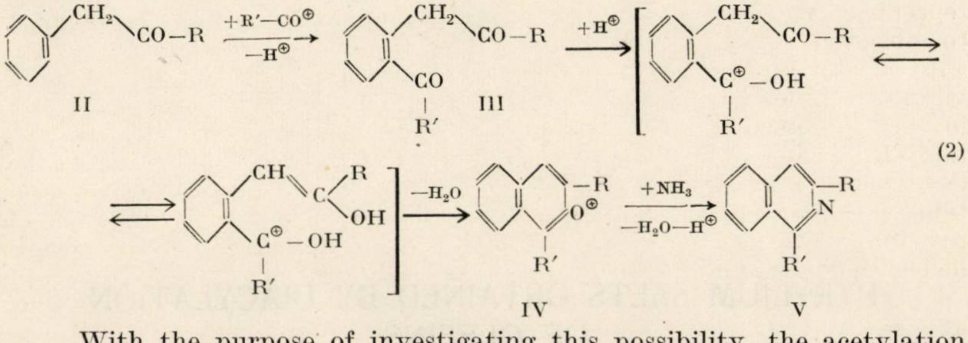
Through subsequent reaction with ammonia, *Bz*-tetrahydroisoquinoline derivatives are obtained which in turn may be dehydrogenated to yield isoquinoline derivatives [1].

The question was then raised if, in the light of the above facts, a direct synthesis of isobenzopyrylium salts (IV) hence of isoquinolines (V), was feasible after the following scheme through *ortho*-acylation of benzyl-

---

*) The Rumanian version of this paper is published in Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **9**, 211 (1961).

ketones (II), avoiding the intermediate formation of *Bz*-tetrahydroderivatives :

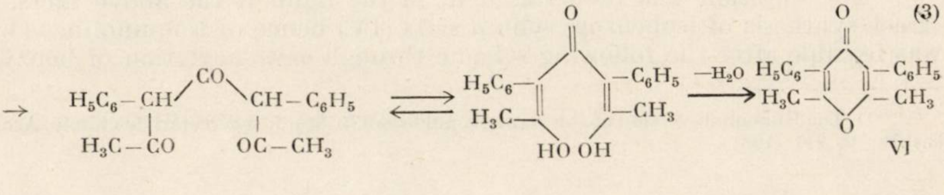


(2)

With the purpose of investigating this possibility, the acetylation with acetic anhydride and perchloric acid, or in some cases with acetyl chloride and aluminium chloride, was tested of the following benzyl-ketones : phenylacetone (II, R = CH_3), desoxybenzoin (II, R = C_6H_5) and dibenzylketone (II, R = $CH_2C_6H_5$). At the end of the reaction the crude reaction mixture was treated with water in order to destroy excess acetic anhydride and then excess ammonia was added with brief heating. By dilution with water, ether extraction and treatment of the ethereal extract with dilute hydrochloric acid, basic products which were expected to correspond to formula (V) were isolated. However, in no case were the expected isoquinoline derivatives produced. This result can be due :
a) to predominant acetylation in *para* position;
b) to the difficulty of steps III → IV or IV → V (concerning the latter step, it is known that isobenzopyrylium salts, but not benzopyrylium salts, are able to replace the $O^{\oplus}$ heteroatom through N, on heating with ammonia);
c) to the possibility of easier acetylation not in the ring, but in the methylene group activated by neighbouring carbonyl and phenyl groups.

From these three possible causes, the most important seems to be the last one. Indeed, on acetylation of dibenzylketone a nitrogen-free base was obtained, with formula $C_{19}H_{16}O_2$, as a crystalline colourless compound which is soluble in acids and is reprecipitated unchanged by alkali.

On the basis of chemical behaviour and of infrared spectrum described below, the structure of a 2,6-dimethyl-3,5-diphenyl-4-pyrone (VI) is proposed for this compound. Its formation is outlined below and it involves acylation at the activated methylene group :



(3)

The infrared absorption spectrum, determined in carbon disulphide ($660 - 1\,320$ cm^{-1}) and carbon tetrachloride solution ($1\,320 - 3\,800$ cm^{-1}), reproduced in figure 1, contains following bands which may be assigned to vibrations of certain groups in the molecule :

1. The intense 1 661 cm^{-1} band is doubtlessly due to the stretching vibration of the carbonyl group. A corresponding band appears at 1 669 cm^{-1} in the IR spectrum of 2,6-dimethyl-4-pyrone [2] and at 1 651 cm^{-1} in the IR spectrum of 2,6-diphenyl-4-pyrone [3]. The apparition of the C = O stretching band at a relatively low frequency in pyrones is essentially due to aromatic conjugation which favours a dipolar structure of pyrylium oxide ; owing to a reduced C—O bond order, the force constant, hence the vibration frequency, are also reduced.

Interestingly, another intense band, slightly splitted, is following at 1 637 cm^{-1}. In the IR spectrum of 2,6-dimethyl-4-pyrone following bands (in cm^{-1}) come next to the carbonyl band [2] : 1 612 s, 1 584 s, and 1 457 m, and in the spectrum of 2,6-diphenyl-4-pyrone following bands [3] : 1 620 m, 1 591 m, and 1 573 m.

2. The presence of the two phenyl groups is well characterized in the IR spectrum :

— in the 3 000 cm^{-1} region, a group of three bands appears at 3 028, 3 060 and 3 083 cm^{-1} accompanied by a very weak band at 3 107 cm^{-1} ; these bands correspond to phenyl CH stretching vibrations.

— the 1 606 and 1 502 cm^{-1} bands may be assigned to stretching vibrations of the phenyl ring.

— the intense 700 and 753 cm^{-1} bands, partly splitted, corresponding to phenyl CH out-of-plane deformation vibrations are specific for monosubstituted benzene.

3. Bands at 2 849, 2 925 and 2 961 cm^{-1} correspond to methyl CH stretching vibrations ; the 1 445 and 1 369 cm^{-1} bands are respectively due to the asymmetric and symmetric deformation vibrations of the methyl group. In the latter region an intense band at 1 411 cm^{-1} partially overlapping a weaker band at 1 393 cm^{-1} is also appearing.

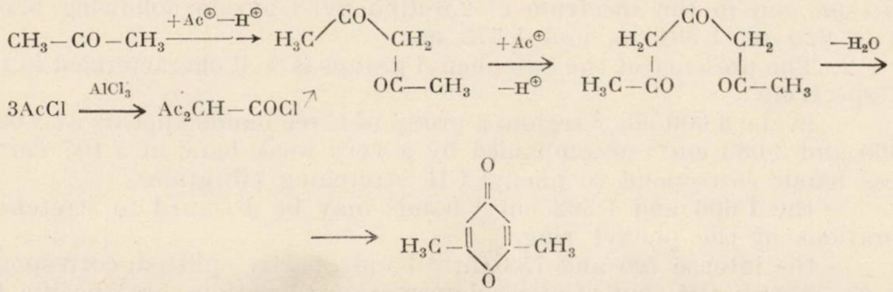
4. The intense 1 233 cm^{-1} band is probably due to the C—O—C vibration, because this is the most intense band in the 1 000—1 300 cm^{-1} region.

It is worth mentioning that besides the cases mentioned above, several other bands (804, 920, 990 and 1 233 cm^{-1}) are splitted ; this splitting could be due to a steric effect causing resonance phenomena.

The ultraviolet absorption spectrum of this compound, shown in figure 2, presents two inflexions corresponding to two absorption bands with λ_{max} 219 mμ (lg ε 4.3) and 257 mμ (lg ε 3.0). The literature describes ultraviolet absorption spectra of γ-pyrone, 2,6-dimethyl-γ-pyrone and 2,6-diphenyl-γ-pyrone, as well as of other γ-pyrone derivatives [4], but not of γ-pyrones substituted with phenyl groups in β-positions. 3,5-Diphenyl-γ-pyrone is known [5] but its ultraviolet absorption spectrum was not determined. The UV spectrum presented in figure 2 agrees with the proposed structure VI in that γ-pyrones without phenyl groups in positions 2 and 6 all possess a band at 250 — 260 mμ (lg ε 4.0 — 4.2). The effect

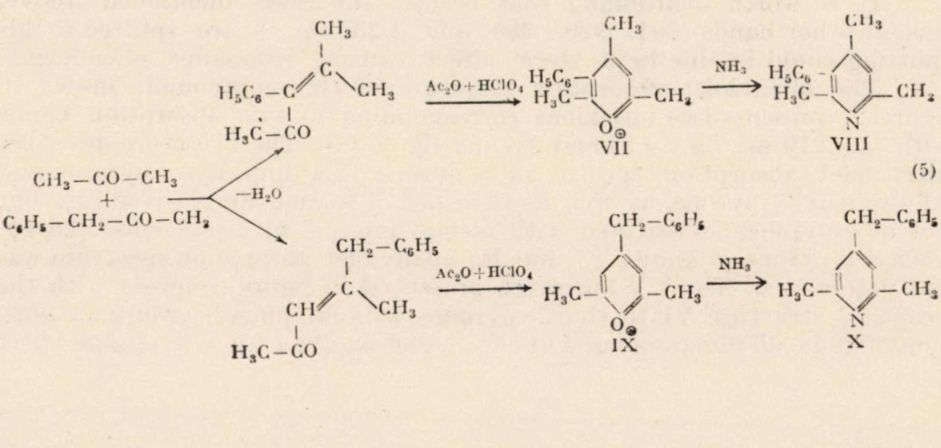
of phenyl groups in positions 3 and 5 in VI is unimportant on band position (with pyrylium salts too, β-phenyl groups exert a negligible effect [6]), but they cause a tenfold decrease of the extinction coefficient ε.

This formation of a γ-pyrone through α, α′-bisacylation of a ketone has an analogy in the older literature, in the preparation of 2,6-dimethyl-4-pyrone by diacetylation of acetone : it was observed [7] that dimethylpyrone is formed in low yield from acetic anhydride and sulphuric acid or phosphorus pentoxide, as well as from acetyl chloride, acetic acid and sulphuric acid ; it was subsequently established [8] that the yield is improved to 4 per cent if acetone is added into the reaction medium. However this reaction was no more studied. Probably acetone is reversibly acetylated to acetylacetone which could in fact be isolated on hydrolysis of the acetyl chloride — aluminium chloride complex [9]. Acetylation at a methyl group of acetylacetone leads then to dimethylpyrone.



(4)

When phenylacetone was acetylated in the same manner as dibenzylketone and then treated with ammonia, a base which now contained nitrogen was isolated (picrate, m. p. 141 — 142° ; chloroplatinate, m.p. decomp. 248°), with formula $C_{14}H_{15}N$. A pyridine with this composition, produced from phenylacetone $C_9H_{10}O$, could possess one of the two structures VIII or X from scheme (5). In this scheme the formation of acetone in the reaction medium is admitted after scheme (4), in order to explain how a C_{14} compound is produced from a C_9 compound through acetylation.



(5)

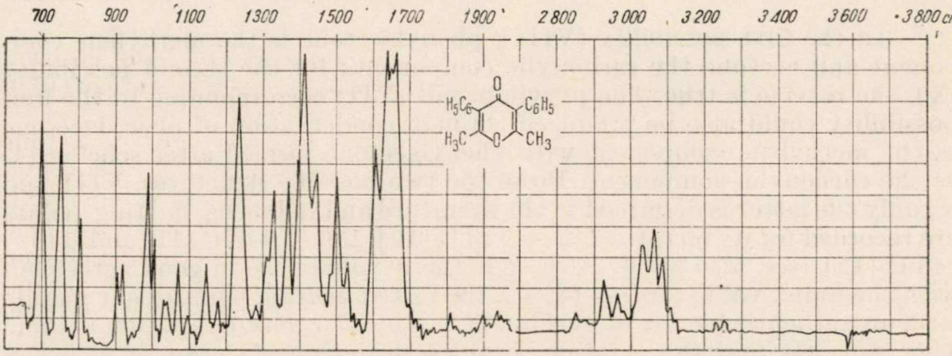

700
900
1100
1300
1500
1700
1900
2800
3000
3200
3400
3600
3800 cm⁻¹

Fig. 1

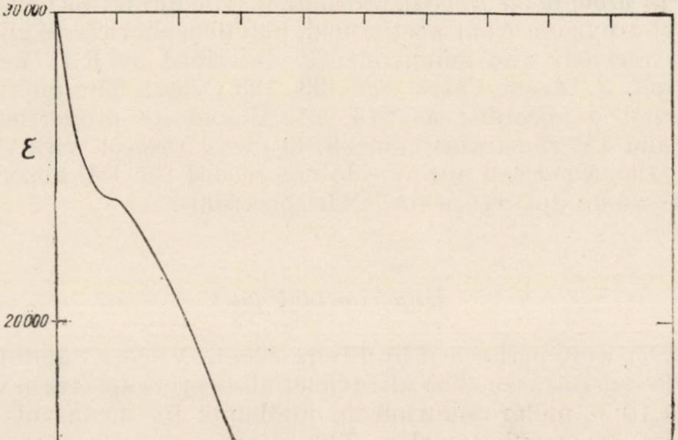

30000
20000
10000
0
ε
210
250
λ
300 mμ

Fig. 2

In the first possibility (VIII), phenylacetone is the methylene component and acetone the carbonylic component; for the second possibility (X), the reverse is true. The pyrylium salt (VII) corresponding to the first possibility could also be produced through condensation of phenylacetone as the methylene component with phenylacetone formed after scheme (4) as the carbonylic component. From the two possible structures, VIII and X, only the latter is described in the literature and following melting points are recorded for its picrate : 142 — 143°C [10], 139 — 140°C [11] and 140 — 143°C [12] (see also [13]). Although these values are in good agreement with the found value (141 — 142°C), the mixed melting point of our picrate with an authentic picrate of pyridine X*) showed a considerable depression. This indicates that the pyridine obtained through acetylation of phenylacetone is not identical with X and that it probably has structure VIII. *Note added in proof to the English translation.* The formation of 2,6-dimethyl-3,5-diphenyl-4-pyrone from acetic acid, polyphosphoric acid and dibenzylketone was recently and independently described by R.L. Letsinger and J.D. Jamison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 193 (1961). The melting point of the compound is recorded as 213—214°C and its properties (chemical behaviour and IR spectrum) coincide in every respect with those of our compound (the American authors do not record the UV absorption spectrum, while we do not record its NMR spectrum).

Experimental part

Analyses were performed by Elvira Sliam, Violeta Săndulescu-Daniel and Maria Petcu-Bărăscu. The ultraviolet absorption spectrum was measured in a 5.10^{-5} molar solution in methanol by means of a universal VSU-1 Zeiss spectrophotometer. The infrared absorption spectrum was recorded in carbon disulphide and carbon tetrachloride solution with an automatic UR-10 Zeiss spectrophotometer.

Acetylation of dibenzylketone. Dibenzylketone (40 g), prepared from calcium phenylacetate [14] or from phenylacetic acid and acetic anhydride [15], was heated with 200 ml acetic anhydride at 100° on the water bath with stirring. Then 50 ml 70 per cent perchloric acid were cautiously introduced drop by drop (if the mixture were not hot on introduction of the perchloric acid, the reaction would begin suddenly after about 1/4 hour with such a violence that the mixture would be blown out of the flask). Stirring and heating are continued three hours longer. After cooling, 50 ml water is added and then concentrated aqueous ammonia is added without cooling until the mixture becomes alkaline and the smell of ammonia is persistent. The mixture is heated at 100° for five minutes, then agitated with warm benzene and the whole is filtered while hot. On cooling, the benzene layer deposits 1.2 g white leaflets which melt after recrystalli-

*) Our thanks are due to professor Tetsuso Kato from the Pharmaceutic Institute, Tohoku University, Sendai, Japan, for a sample of 2,6-dimethyl-4-benzyl-pyridinium picrate.

zation from ethanol or from 50 per cent aqueous acetic acid, at 208°C (uncorr.). The product, whose structure is very probably given by formula VI,*2,6-dimethyl-3,5-diphenyl-4-pyrone*, is soluble in sulphuric or hydrochloric acid and is recovered unchanged on dilution or alkalinization: Found: C, 82.6; H, 6.0. $C_{19}H_{16}O_2$ requires C, 82.6; H, 5.8%. Infrared and ultraviolet spectra are shown in figures 1 and 2 respectively.

Acetylation of phenylacetone. Phenylacetone (20 g) prepared from phenylacetyl chloride and dimethyl cadmium reagent, or obtained together with dibenzylketone after [15], more conveniently than through methods [16], is mixed with 100 ml acetic anhydride in a flask with stirrer and large-bore reflux condenser. About 4 ml 70 per cent perchloric acid are introduced and the mixture is stirred without cooling for 15—20 minutes, until the reaction begins with strong evolution of heat. Perchloric acid is further introduced cautiously and gradually at 90°—100° with stirring, up to a total of 25 ml 70 per cent perchloric acid. The mixture is stirred at this temperature for two hours longer, water and then excess ammonia are added, and the mixture is cooled and extracted with ether. The ethereal layer is extracted with 6n hydrochloric acid, and the aqueous layer is made alkaline with sodium hydroxide, when a liquid base is obtained in 8 per cent yield. This proved to be not the expected 1,3-dimethyl-isoquinoline [1], [2], [17] $C_{11}H_{11}N$ in compliance with formula V, but a base with formula $C_{14}H_{15}N$, with likely structure VIII,*2,4,6-trimethyl-3-phenyl-pyridine*. *Choloroplatinate*, m.p. decomp. 248°C (readily soluble in hot dilute hydrochloric acid). Found: C, 41.9; H, 4.1; N, 3.4; Cl, 26.6; Pt, 23.7. $C_{14}H_{15}N.HPt_{\frac{1}{2}}Cl_3$ requires C, 41.8; H, 4.0; N, 3.5; Cl, 26.4; Pt, 24.3%. *Picrate*, m.p.141—142°C (from ethanol). Found: C, 56.1; H, 4.4; N, 12.75.$C_{14}H_{15}N.C_6H_5N_3O_7$ requires C, 56.3; H, 4.25; N, 13.1%.

Laboratory of Organic Chemistry,
Polytechnical Institute, Bucharest

REFERENCES

1. A. T. BALABAN, C. D. NENITZESCU, Part III, J. Chem. Soc., (in the press)
А. Т. БАЛАБАН, А. ГЕНЯ, К. Д. НЕНИЦЕСКУ, Part. V, Изв. АН, ОХН (in the press).
2. H. TSUBOMURA, J. Chem. Phys., **28**, 355 (1958).
3. R. J. LIGHT, C. R. HAUSER, J. Org. Chem., **25**, 538 (1960).
4. A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges., **52**, 1535 (1919);
E. R. RIEGEL, M. C. REINHARD, J. Amer. Chem. Soc., **48**, 1334 (1926);
R. C. GIBBS, J. R. JOHNSON, E. C. HUGHES, ibid., **52**, 4895 (1930);
S. ARONOFF, J. Org. Chem., **5**, 561 (1940);
J. A. BERSON, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3521 (1953); **78**, 662 (1956).
P. FRANZOSINI, G. TRAVERSO, M. SANESI, Ann. chimica, **45**, 128 (1955);
M. ROLLA, P. FRANZOSINI, ibid., **46**, 582 (1956);
P. FRANZOSINI, G. TRAVERSO, ibid., **47**, 346 (1957);
А. ТОЛСТИКОВ, Журн. общей хим., **29**, 2372 (1959);
W. J. O'SULLIVAN, C. R. HAUSER, J. Org. Chem., **25**, 1110 (1960);
M. E. HILL, ibid., **25**, 1115 (1960).
5. E. BENARY, G. A. BITTER, Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 1428 (1904).
6. A. T. BALABAN, V. E. SAHINI, E. KEPLINGER, Tetrahedron, **9**, 163 (1960).

7. H. SKRAUP, J. PRIGLINGER, Monatsh., **31**, 363 (1910); Chem. Zentr., **II**, 473 (1910).
8. E. PHILIPPI, R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges., **54**, 1089 (1921).
9. A. COMBES, C. R. Acad. Sci. Paris, **103**, 814 (1886); **104**, 855 (1887); Ann. chim., (6) **12**, 205 (1887);
G. GUSTAVSON, J. prakt. Chem., (2), **37**, 109 (1888);
H. HOPFF, C. D. NENITZESCU, D. A. ISĂCESCU, I. P. CANTUNIARI, Ber. dtsch. chem. Ges., **69**, 2244 (1936).
10. E. H. HUNTRESS, E. N. SHAW, J. Org. Chem., **13**, 674 (1958).
11. T. KATO, J. Pharm. Soc. Japan, **75**, 1228 (1955); Chem. Abstr., **50**, 8664e (1956).
12. — J. Pharm. Soc. Japan, **75**, 1231 (1955); Chem. Abstr., **50**, 8664h (1956).
13. K. TSUDO, Y. SATO, S. SAEKI, Pharm. Bull. (Japan), **1**, 307 (1953); Chem. Abstr., **49**, 10946h (1955).
14. H. APITZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 1428 (1904).
15. C. D. HURD, C. L. THOMAS, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1240 (1936).
16. * * * *Organic Synthesis*, Coll. Vol. II, 389, 391 (1943).
17. B. WITKOP, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1424 (1948).

A DIMER OF CYCLOBUTADIENE EVIDENCED THROUGH MASS SPECTROMETRY

BY

NICOLAE MARTALOGU and DANA MUMUIANU

The present paper appears in connection with a series of investigations made at the Chemical Institute of the R.P.R. Academy and directed towards the synthesis of cyclobutadiene [1]–[6].

As it was shown [6], the cyclobutadiene problem has repeatedly preoccupied organic chemists, especially after the development of quantum mechanics. Quantum-mechanical calculations resulted in the conclusion of the stability of some metallic derivatives of cyclobutadiene.

As yet cyclobutadiene was not obtained in free state. M. Avram, E. Marica and C. D. Nenitzescu [5] succeeded in trapping cyclobutadiene under the form of a silver nitrate complex C_4H_4 . A_gNO_3.

If this complex is decomposed with an aqueous solution of sodium chloride in the presence of an organic solvent such as ethyl chloride, a solution of the decomposition product may be obtained.

The present work reports the results obtained in the mass-spectrometric analysis both of the colourless liquid residue obtained through evaporation of the solvent from the above ethyl chloride solution, and of the volatile product evolved on thermal dissociation of the $C_4H_4.AgNO_3$ complex through heating in vacuum. Both materials gave identical mass spectra.

The mass spectra show that in both cases a dimer of cyclobutadiene with formula C_8H_8 is produced.

An M.I – 1 305 mass spectrometer was used; its detailed description may be found in [7]. It is of sectorial type and the ion beam is deflected by an angle of 60°. The resolution power of the apparatus is $\Delta m/m = 1/300$, and its sensitivity 0.02 per cent. Mass spectra are automatically recorded by means of an electronic potentiometer. Most of the determinations were made with ionization voltages $V_i = 20$ V and $V_i = 40$ V, emission current of the ion source $I_{em} = 1$ mA, and accelerating tension of the ions $V_a = 3.3$ kV.

In the region of mass numbers corresponding to the dimer (C_8H_8 has $m = 104$), the spectrum obtained with $V_i = 20$ V is represented in figure 1.

The small peak at $m/e = 105$ is the isotopic peak caused by natural ^2H and ^{13}C. The peaks with $m/e = 103$ and 102 correspond to the C_8H_8

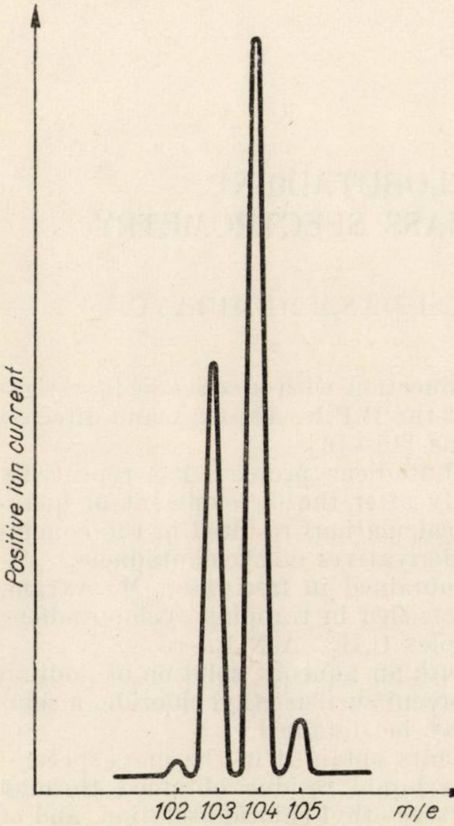


Fig. 1. — Mass spectrogram of the C_8H_8 molecule ($V_i = 20$ V).

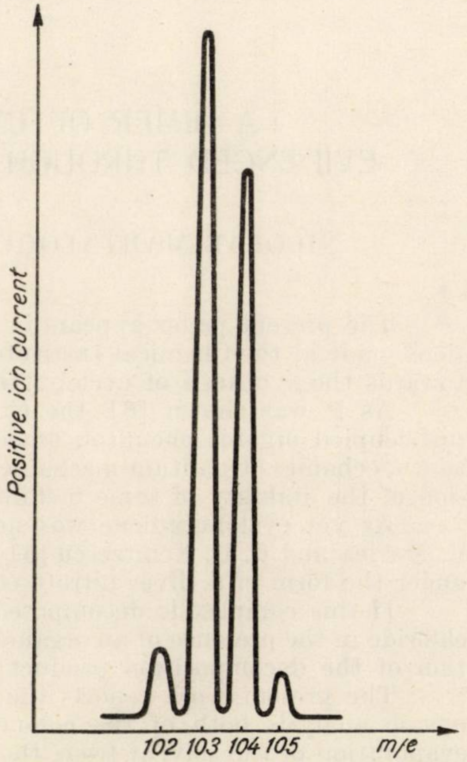


Fig. 2. — Mass spectrogram of the C_8H_8 molecule ($V_i = 40$ V).

molecule which has lost one, respectively two, hydrogen atoms after electron impact. Relative intensities of the peaks as to the main peak with m/e = 104 are shown in table 1.

Spectra recorded with $V_i = 24$, 26, 30, 40, 50 and 70 V show a gradual increase of the relative intensities of the peaks 103 and 102 with ionizing voltage, as expected.

Figure 2 represents the same spectrum recorded with $V_i = 40$ V. It may be seen that in this case the peak corresponding to mass number 103 surpasses even the main peak.

For a precise determination of the mass numbers, lead was used as standard. Lead has the well-known stable isotopes of masses 204, 206, 207 and 208. For calibration, double ionized lead ions were used with mass numbers 102, 103, 103.5, and 104. Figure 3 shows the spectrum of

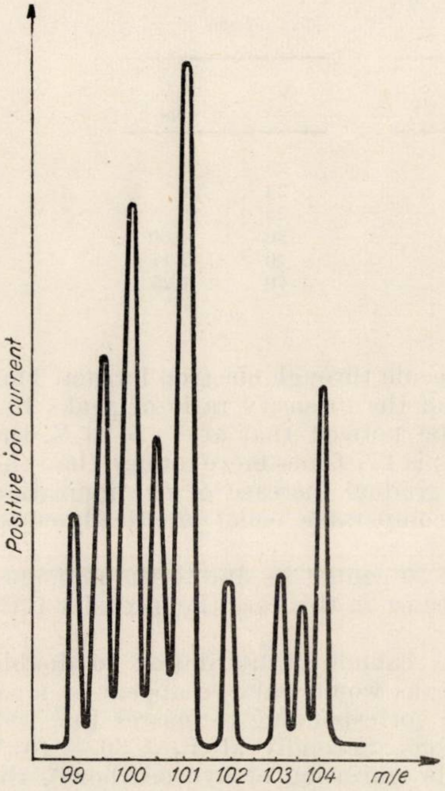


Fig. 3. — Mass spectrogram of Hg^2 and Pb^{2+}(V_i = 40 V).

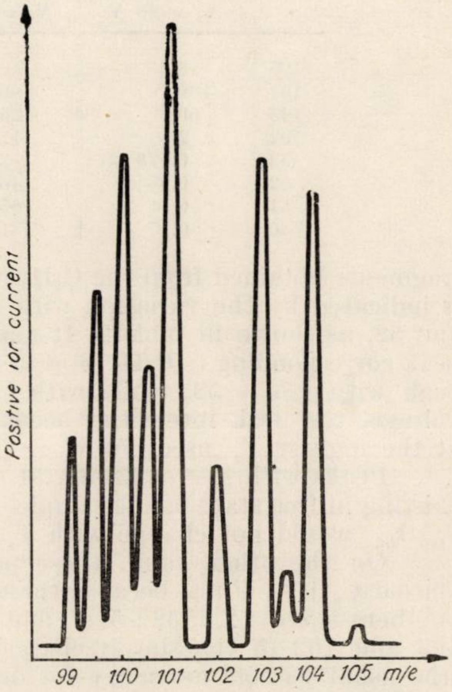


Fig. 4. — Mass spectrogram of a mixture of $Hg^{2+}Pb^{2+}$ and $C_8H_8^+$ (V_i = 40 V).

Pb^{2+} and Hg^{2+} at $V_i = 40$ V (mercury is always present because mercury diffusion pumps are used in the high vacuum system).

Analysing simultaneously Pb^{2+} and $C_8H_8^+$ ions, and adjusting the flow of C_8H_8 so that intensities due to $C_8H_8^+$ and Pb^{2+}be comparable, the spectrum shown in figure 4 was obtained. A marked increase of peaks with $m/e = 104$ and 103 may be noticed , due to the superposition of the dimer C_8 H_8 on the lead spectrum.

The monomer C_4H_4 ought to appear at $m/e = 52$. Figures 5 and 6 show the mass spectra in this region, at $V_i = 20$, respectively 40 V. Relative intensities of the peaks are presented in table 1.

The peak assignment is similar to that discussed above, namely $m/e = 52$ is the parent peak due to $C_4H_4^+$, m/e = 53 is the isotopic peak,

and $m/e = 51$ and 50 are peaks due to loss of one or two hydrogen atoms from C_4H_4. For exact determination of the mass numbers, argon was used as a standard in this region of mass numbers.

These peaks at $m/e = 50 - 53$ are not due to monomer molecules existing in the initial samples, but they are supposed to represent C_4H_4

Table 1

m/e	Relative intensities	
	$V_i = 20$ V	$V_i = 40$ V
105	8.2	8.2
104	100	100
103	56	125
102	2.5	12.7
53	0.078	3.8
52	0.95	46
51	0.51	65
50	0.27	31

Table 2

V_i	I_{104}/I_{52}
20	137
24	20
26	10
30	4.60
40	2.17
70	1.25

fragments obtained from the C_8H_8 molecule through electron impact. This is indicated by the variation with V_i of the intensity ratio of peaks 104 and 52, as shown in table 2. It may be noticed that at $V_i = 20$ V, the peak corresponding to $C_8H_8^+$ ($m/e = 104$) is 137 times more intense than the peak with $m/e = 52$, while with the gradual increase of the ionization voltage, the peak intensities become comparable being practically equal at the highest V_i used, 70 V.

Peaks with $m/e = 53$, 52, 51 and 50 cannot be due to the monomer existing in free state in the samples because in this case the intensity ratio I_{104}/I_{52} would not change with V_i.

On the other hand, these peaks cannot be attributed to double ionized $C_8H_8^{2+}$. First, because these peaks would have to appear at mass numbers $m/e = 52.5$, 52 ; 51.5, and 51, corresponding to masses 105, 104, 103 and 102 of the simply-charged ions. Secondly at $V_i = 30 - 40$ V (the usual voltage necessary for double ionization of hydrocarbons), the amount of double-ionized molecules is quite small. Most of the peaks corresponding to double-ionized ions have relative intensities smaller than 0.1 per cent from the most intense peak; seldom are relative intensities of 1 per cent reached [8].

It is worth mentioning that mass spectra of the two samples also present at $m/e = 58.2$ a peak of low intensity, broad and diffuse, probably due to metastable ions. As mentioned in the literature [8], [9], such peaks due to metastable ions are formed through spontaneous dissociation of ions after their acceleration but before entering the analysing magnetic field. In this case the following relationship holds between the mass of the dissociating ion (m_0), the mass of the ion produced (m) and the position on the mass scale (m^*) at which appears the ion produced : $m^* = {}^{m}/_{m_0}$.

In our case, with $m^* = 58.2$ and $m_0 = 104$, a value $m = 78$ is obtained, which would correspond to a C_6H_6 fragment. Its formation could be depicted by the following process : $C_8H_8^+ (104) \rightarrow C_6H_6^+ (78) + C_2H_2 (26)$.

Usually these diffuse peaks have relative intensities below 1 per cent, in agreement with the relative intensities found by us (0.45 per cent at 20 V and 1.2 per cent at 40 V).

The formation of a cyclobutadiene dimer through decomposition of the $C_4H_4.AgNO_3$ complex agrees with the results of chemical investiga-

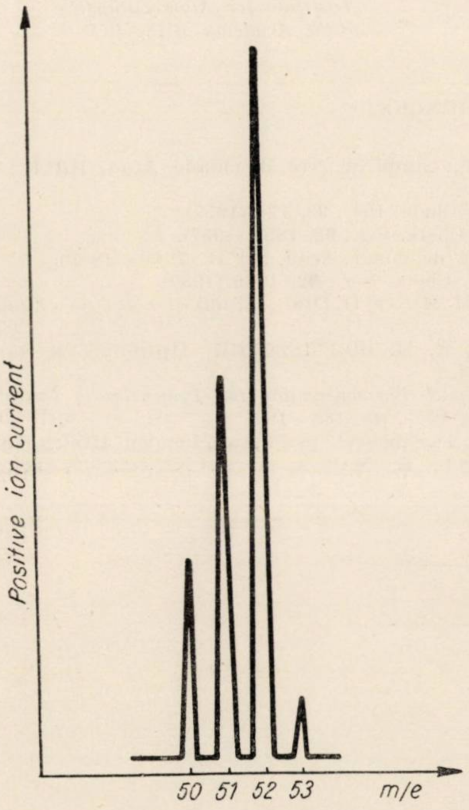


Fig. 5. — Mass spectrogram of the C_4H_4 fragment ($V_i = 20$ V).

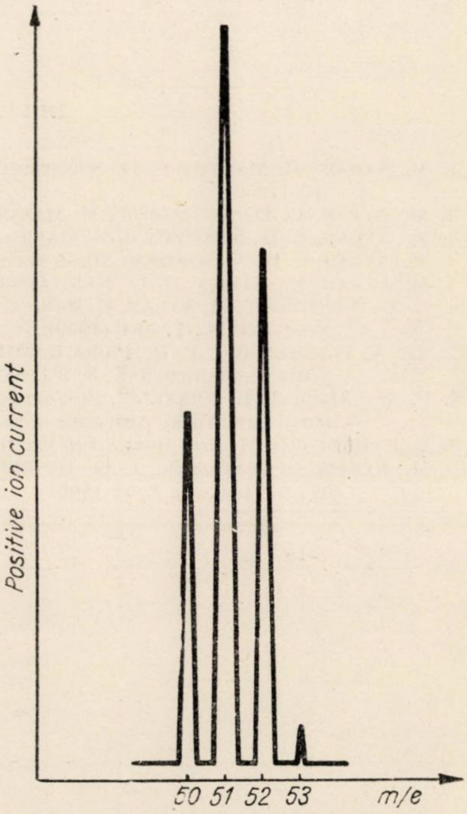


Fig. 6. — Mass spectrogram of the C_4H_4 fragment ($V_i = 40$ V).

tions and of infrared spectroscopic measurements [10]. For the dimer C_8H_8 the following structure was proposed.

Preliminary results obtained by us through mass spectrometry were already reported [10] in connection with IR spectra of the C_8H_8 dimer in carbon disulphide and carbon tetrachloride solution.

M. Avram, G. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica and C. D. Nenitzescu [10] advanced the hypothesis that on formation of the $C_4H_4.AgNO_3$ complex, the dissociation $C_8H_8 \rightarrow 2\ C_4H_4$ would take place. The energy required for this dissociation would be given by complex formation

between the silver ion and the π electrons of monomeric cyclobutadiene C_4H_4.

The substances studied in the present paper were given by professor C. D. Nenitzescu, to whom we are greatly indebted. We wish to thank Dr. A. Balaban for helpful discussions. We also thank Julian Hustea for his help during the experiments.

Institute for Atomic Physics
of the Academy of the R.P.R.

REFERENCES

1. M. Avram, E. Marica, C. D. Nenitzescu, Studii şi cerc. de chimie, Acad. R.P.R., **7**, 162 (1959).
2. M. Avram, C. D. Nenitzescu, M. Maxim, Chem. Ber., **90**, 124 (1957).
3. M. Avram, C. D. Nenitzescu, E. Marica, Chem. Ber., **90**, 1857 (1957).
4. M. Avram, C. D. Nenitzescu, Studii şi cerc. de chimie, Acad. R.P.R., **7**, 169 (1959).
5. M. Avram, E. Marica, C. D. Nenitzescu, Chem. Ber., **92**, 1088 (1959).
6. C. D. Nenitzescu, M. Avram, E. Marica, M. Maxim, D. Dinu, Studii şi cerc. de chimie, Acad. R.P.R., **7**, 481 (1959).
7. В. А. Павленко, А. Э. Рафальсон, А. М. Шершевский, Приборы и техника эксперимента, **3**, 3 (1958).
8. F. M. Field, J. L. Franklin, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*. New York, Academic Press, 1957, pp. 183–194.
9. G. P. Barnard, *Modern Mass Spectrometry*. The Institute of Physics, London, 1953, p. 198.
10. M. Avram, G. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters, *1*, 21 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ КАТИОННЫХ ВЕЩЕСТВ

1. СИНТЕЗ И РАСТВОРИМОСТЬ В ВОДЕ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ ЦЕТИЛ-ПИКОЛИНИЯ

Е. АНДЖЕЛЕСКУ

ДЕЙСТВ. ЧЛЕН АКАД. РНР,

А. НИКОЛЕСКУ и ЕМ. БЭРБУЛЕСКУ

Многие свойства электролитических коллоидов, в особенности те свойства, которые определяются их лиофильным характером, как например растворимость, критическая мицеллярная концентрация, коллоидная способность растворяться, вязкость, гелятинизация, электропроводность и т.д. — зависят не только от коллоидной ионной мицеллы, но и от неколлоидного антагонистического иона.

Более того, числа переноса электролитических коллоидов, как анионных, так и катионных, показали, что при электролизе происходит перенос неколлоидных ионов к электроду, к которому переносится коллоидный ион, как будто часть антагонистических неколлоидных ионов была захвачена электрозаряженной коллоидной мицеллой.

Эти факты подсказывают предположение, что между ионами амфипатических молекул действуют дисперсные силы, вызванные поляризацией ионов. Электровалентные связи между ионами молекул электролитических коллоидов превращаются в результате поляризации ионов в частично ковалентные связи и характер ковалентных связей будет тем более ярко выражен, чем больше поляризация.

Из двух ионов, анион поляризуется легче и благодаря этому следует ожидать, что влияние, оказываемое неколлоидным антагонистическим ионом на коллоидный ион сильнее в случае электролитических катионовых коллоидов, нежели в случае анионных.

С другой стороны, если в амфипатической молекуле вызвать путем соответствующих замещений индуктивные воздействия на поло-

жительный атом, возможно увеличить или уменьшить поляризацию аниона и, таким образом, согласно нашей рабочей гипотезе, можно наблюдать глубокие изменения коллоидных свойств, при изменении аниона.

Для проверки этой рабочей гипотезы мы поставили себе целью систематически изучить катионные электролитические коллоиды типа солей четвертичного аммония. В настоящей работе, нами были синтезированы и исследованы с коллоидной точки зрения иодистые и хлористые производные N - цетил-пиколиния (α, β и γ) с целью проследить за влиянием, оказываемым метильной группой, находящейся в различных положениях в пиридиновом кольце, а также — за влиянием аниона.

★

В специальной литературе мало указаний относительно получения солей цетил-пиколиния. Так например, иодистые производные N-алкил-пиколиния упомянуты в работах касающихся оснований Шиффа Г. Б. Криппа и С. Маффе [1], [2]; в работе не указано никаких констант.

Шельтон с сотрудниками [3] синтезировали ряд солей четвертичного аммония, обладающих бактерицидным действием, среди которых ими был получен бромистый N-цетил-α-пиколин, для которого указана следующая константа: т. плав. 117—120°С.

Из хлористых производных N-цетил-пиколиния, в литературе упомянут в двух патентах [4], [5] лишь хлористый N-цетил-α-пиколиний; не указаны данные, характеризующие соединение, а только предлагается его использование в виде дезинфекцирующего стерилизующего агента и для стабилизации водных растворов тироцидина, грамицидина и тиротрицина.

ОПЫТНАЯ ЧАСТЬ

В работе были синтезированы и характеризованы иодистые и хлористые производные N-цетил-α, β и γ-пиколиния.

В качестве сырья служили:

а — иодистый цетил, полученный по методу Ж.К. Смита [6] со следующими константами: т. кип. 220—223°С/22 мм, d_4^{20} — 1,1264, $n_D^{20} = 1,4824$;

б — α-пиколин: т. кип. 128,8°С, $d_4^{15} = 0,9497$;

в — β-пиколин: т. кип. 143,5°С, $d_4^{15} = 0,9613$;

г — γ-пиколин: т. кип. 143,1°С, $d_4^{15} = 0,9571$;

д — свежеизготовленное хлористое серебро, полученное из азотнокислого серебра для анализа и соляной кислоты для анализа;

е — обезвоженный ацетон для анализа.

Синтез иодистых производных N-цетил-пиколиния выполняли в автоклаве, в который вводили стехиометрические количества иодистого цетила и соответствующего пиколина; в качестве раствори-

теля мы пользовались обезвоженным ацетоном. Мы также испробовали и другие растворители с целью увеличить скорость реакции, как например, абсолютный этиловый спирт, этиловый эфир, бензол, но наилучшие результаты были получены в ацетоновой среде.

Хлористые производные N-цетил-пиколиния были получены кипячением соответствующих иодистых производных со свежеизготовленным хлористым серебром в абсолютном спирте.

При получении иодистых производных, условия работы были следующее:

Для получения иодистого N-цетил-α- пиколиния в автоклав вводили стехиометрические количества α-пиколина и иодистого цетила, а затем добавляли 300% ацетона (рассчитанное по отношению к α-пиколину); автоклав нагревали на масляной ванне при 110°C, в течение двух часов. Была получена масса компактных кристаллов, которую промывали обезвоженным этиловым эфиром до удаления пиколина, сначала декантации, а затем на воронке Бюхнера.

При синтезе иодистого N-цетил-β-пиколиния, в автоклав вводили вещества в том же количестве как и в предыдущем случае; нагревали до 100—110°C в течение двух часов. Кристаллическая масса образовалась лишь после перемешивания смеси и отстаивания в течение 10—15 минут. Изменяя продолжительность нагрева, а также рабочую температуру, нам не удалось сразу получить кристаллической массы.

При синтезе иодистого N-цетил-β-пиколиния, в автоклав также вводили стехиометрические количества реагирующих веществ, но приходилось добавлять немного большее количество растворителя. Оптимальное количество ацетона 360% (по отношению к пиколину), рабочая температура равнялась 70—80°C, а продолжительность нагрева одному часу. В этом случае кристаллическая масса также образовалась лишь после взбалтывания смеси и ее отстаивания в течение около 30 минут. Если синтез проводили при более высокой температуре или если нагрев продолжался большее количество времени, то получались продукты реакции, окрашенные от розового до красного цвета, которые никак не удавалось очистить.

Во всех указанных случаях, были получены кристаллические соединения, окрашенные после промывки обезвоженным эфиром в слабожелтый цвет. Как правило, выходы были удовлетворительные, около 90%.

Хлористые производные N-цетил-α, β и γ-пиколиния были получены, как уже указывалось, кипячением соответствующего иодистого производного в абсолютном этиловом спирте со свежеприготовленным хлористым серебром. Практически, выходы количественны. По окончании реакции, полученное иодистое серебро отфильтровали, а спиртовой раствор выпаривали в вакууме, слегка подогревая его.

Все синтезированные вещества были очищены путем перекристаллизации, а затем анализированы.

Чистый иодистый N-цетил-α-пиколиний, был получен после двухкратной перекристаллизации из бензола. Иодистый N-цетил-β-

пиколиний перекристаллизовывали несколько раз из смеси равных количеств бензола и петролейного эфира, а иодистый N-цетил -γ-пиколиний перекристаллизовывали из смеси равных количеств бензола и ацетона.

Хлористый N-цетил-α-пиколиний хорошо очищался в результате перекристаллизации из ацетона. Хлористые производные N-цетил-β-пиколиния и N-цетил-γ-пиколиния перекристаллизовывали из смеси равных частей бензола и ацетона. Очищенные соединения были анализированы. Полученные данные представляют среднее значение нескольких определений. Данные, характеризующие синтезированные нами вещества (полученные и вычисленные данные), представлены в таблице 1.

Таблица 1

Данные, характеризующие иодистые и хлористые производные N-цетил-α, β, γ-пиколиния

Соединение	т. плав., °С	%N рассчит.	%N найден *)	% галогена рассчит.	% галогена найден.**)
Иодистый N-цетил -α-пиколиний	129—130,5	3,14	3,37	28,45	29,30
Иодистый N-цетил -β-пиколиний	59—62	3,14	3,05	28,45	28,15
Иодистый N-цетил -γ-пиколиний	81—85	3,14	3,08	28,45	28,35
Хлористый N-цетил -α-пиколиний	101—103,5	3,96	3,75	10,06	9,76
Хлористый N-цетил -β-пиколиний	65—68	3,96	3,71	10,06	9,52
Хлористый N-цетил -γ-пиколиний	75—76,5	3,96	3,55	10,06	9,95

*) Определяли сжиганием вещества.
**) Галогены определяли объемным способом, по методу М. Бабкокка [7], в присутствии эозина и флуоресцеина.

Полученные чистые иодистые производные белого цвета со слабым желтым оттенком, тогда как чистые хлористые производные белые. При растворении в воде и взбалтывании раствора получается обильная пена. В смеси с водой и углеводородом, при легком взбалтывании получаются эмульсии.

Растворы хлористых производных N-цетил-пиколиния уменьшают поверхностное натяжение воды, а именно, растворы 0,05%-ой концентрации дают при 25°С поверхностные натяжения от 38 до 40 дин/см.

Растворимость в воде полученных солей N-цетил-пиколиния. Растворимость коллоидных электролитов была проблемой многих работ, ввиду того, что возникают затруднения, как при ее измерении (в особенности из-за трудности контролирования установления реального равновесия) [8], так и при интерпретации результатов.

Мюррей и Гартлей [9] показали, что растворимость солей, обладающих длинной парафиновой цепочкой, изменяется с температурой необычным образом, а именно при низких температурах растворимость сравнительно мала; она возрастает медленно и равномерно с увеличением температуры, но начиная от определенной температуры,

растворимость достигает очень больших значений; последнее явление наблюдается в некотором, довольно узком, критическом интервале. Другие исследователи [10]—[11] повторили определения Гартлея на большом количестве коллоидных катионных и анионных электролитов. Выводы, к которым они пришли в отношение резкого изменения растворимости в зависимости от температуры сводятся к тому, что это явление имеет место в интервалах температуры и концентрации, в которых начинают образовываться мицеллы. Из экспериментальных данных следует, что ион вещества сравнительно мало растворим, тогда как мицелла растворяется очень легко. Температура, при которой происходит резкое изменение растворимости соответствует точке Крафта, а концентрация, при которой имеет место это явление, является критической мицеллярной концентрацией при данной температуре.

Известно также, что критическая температура растворения возрастает при удлинении углеводородной цепочки для всего гомологического ряда. Изменения, связанные с природой поверхностно-неактивного иона, не равномерны.

Растворимость в воде солей *N*-цетил-пиколиния определяли следующим образом. В мерной колбе растворяли некоторое количество вещества при определенной температуре, поддерживаемой при помощи термостата. Раствор фильтровали также в термостате. Вещество определяли потенциометрическим титрованием, с серебряно-каломель-

Таблица 2

Растворимость иодистых и хлористых производных *N*-цетил-пиколиния

Темп. С.	Растворимость в г %					
	Хлористый *N*-цетил-пиколиний			Иодистый *N*-цетил-пиколиний		
	α	β	γ	α	β	γ
5	17,262	10,193	—	—	—	—
8	19,274	15,316	—	—	—	—
10	30,716	24,323	—	—	—	0,044
12	41,044	37,152	—	—	—	—
15	—	—	0,041	—	—	—
20	—	—	0,070	—	0,0019	0,053
23	—	—	0,184	—	—	—
25	—	—	0 340	—	—	—
28	—	—	0,921	—	—	—
30	—	—	1,386	—	0,0019	0,083
35	—	—	—	—	0,0020	0,296
37	—	—	—	—	0,0024	—
38	—	—	—	—	0,0029	—
40	—	—	—	—	0,0079	0,630
50	—	—	—	0,0029	—	—
60	—	—	—	0,0029	—	—
63	—	—	—	0,0030	—	—
65	—	—	—	0,0040	—	—
68	—	—	—	0,0067	—	—
70	—	—	—	0,0096	—	—

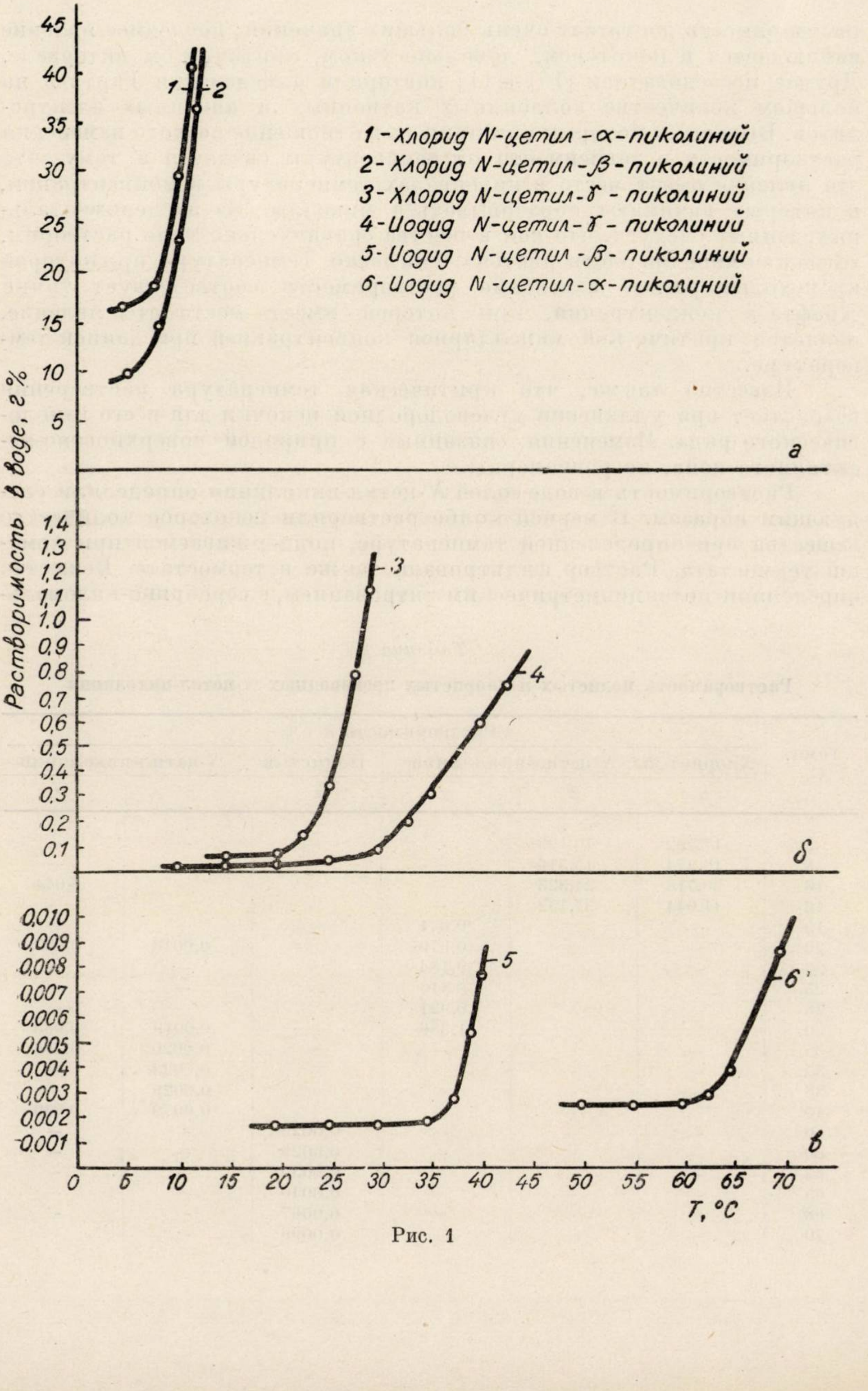

1 - Хлорид N-цетил-α-пиколиний
2 - Хлорид N-цетил-β-пиколиний
3 - Хлорид N-цетил-γ-пиколиний
4 - Иодид N-цетил-γ-пиколиний
5 - Иодид N-цетил-β-пиколиний
6 - Иодид N-цетил-α-пиколиний
Растворимость в воде, г%
T, °C
а
б
в

Рис. 1

ными электродами, раствором азотнокислого серебра, известной нормальности.

Полученные результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1 (*а*,*б*,*в*).

Из полученных результатов следует, что иодистые и хлористые производные *N*-цетил-α, β и γ-пиколиния представляют характерные для коллоидных электролитов кривые растворимости.

При исследовании положения в молекуле метильной группы, можно сделать следующие выводы: положение метила явно влияет на растворимость, мицеллярную критическую концентрацию и точку Крафта.

Анион молекулы оказывает значительное влияние на общую растворимость вещества, а именно, более электроположительный анион (иод) уменьшает растворимость молекулы, тогда как более электроотрицательный (хлор), наоборот — увеличивает растворимость молекулы.

Интересно отметить взаимное влияние оказываемое положением метильной группы и природой аниона, на что нет указаний в литературе.

Взаимодействие метильной группы и аниона (хлора или иода) на растворимость вещества в воде мало в случае γ-производных и очень велико в случае α и β-производных. Наибольшее влияние замечено в случае хлористого *N*-цетил-α-пиколиния и иодистого *N*-цетил-α-пиколиния.

Из кривых растворимости был выведен график точек Крафта. а также соответствующие критические мицеллярные концентрации, Эти постоянные представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения точек Крафта и мицеллярной критической концентрации

Соединение	Точка Крафта	Критическая мицеллярная конц.
Хлористый *N*-цетил-α-пиколиний	8	19,2
Хлористый *N*-цетил-β-пиколиний	8,5	16,7
Хлористый *N*-цетил-γ-пиколиний	20	0,07
Иодистый *N*-цетил-α-пиколиний	65	0,004
Иодистый *N*-цетил-β-пиколиний	34	0,002
Иодистый *N*-цетли-γ-пиколиний	30	0,08

Помещенные в таблице 3 значения подтверждают вышесказанное. Замечено также интересное изменение точек Крафта; для хлористых производных значения этих точек увеличиваются по мере того как метильная группа занимает более отдаленное положение по отношению к азоту в кольце, тогда как в случае иодистых производных имеет место обратное явление. Эти значения дают также указания относительно концентрации и температурного режима, при которых указанные вещества могут использоваться в виде моющих средств.

ВЫВОДЫ

1. Были синтезированы хлористые и иодистые производные *N*-цетил-α, β и γ-пиколиния.

2. Полученные вещества были охарактеризованы путем определения их точек плавления и анализа содержания азота и галогена.

3. Были определены кривые растворимости в воде полученных хлористых и иодистых производных.

4. Было выяснено влияние, оказываемое анионом и положением метильной группы в молекуле вещества на его растворимость.

На основании полученных данных можно предвидеть концентрацию и температурный режим, при которых эти вещества можно использовать в качестве моющих средств.

Академия РНР,
Отдел Химических Исследований
Бухарест Сектор Коллоидов

ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Crippa, S. Maffe, C. A., 2873, *h* (1948).
2. — C.A., 2202 *d* (1949).
3. R. S. Shelton, M. G. van Campen, C. H. Tilford, H. C. Lang, L. Nisongen, F.J. Bandel, H. Z. Rubenkoenig, J. Am. Chem. Soc., **68**, 753 – 5 (1946); C.A. 4021[9] (1946).
4. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., F. P., 812, 360—9/5 (1936); C, **2**, 2714* (1937).
5. H. Lundbeck and coll. and Kemisk Pharmaceutisk Laboratorium A/S Dan, **72**, 134, Feb. 12 (1951); C. A., **45**, P. 6352 *a* (1951).
6. J. C. Smith, *Organic Synthesis*, Tom II, Издание 1949, стр. 280.
7. M. Babcock, J. Am. oil Chem. Soc., **36**, 93–94 (1959).
8. H. V. Tartar, K. A. Weight, J. Am. Chem. Soc., **61**, 539 (1939).
9. R. C. Murray, G. S. Hartley, Trans. Farad. Soc., **31**, 183 (1935).
10. A. W. Ralson, C. W. Hoerr, J. Org. Chem., **7**, 546 (1942); C. W. Hoerr, H. J. Harwood, A. W. Ralson, J. Org. Chem., **9**, 201 (1944); H. J. Harwood, A. W. Ralson, W. M. Selby, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1916 (1941); C. W. Hoerr, A. W. Ralson J. Am. Chem. Soc., **64**, 2824 (1942); A. W. Ralson, C. W. Hoerr, E. J. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1516 (1942).
11. N. K. Adam, K. G. Pankhurt, Trans. Farad. Soc., **42**, 523 (1946).

TENSION DE VAPEUR ET ACTIVITÉ THERMODYNAMIQUE DES MÉLANGES DE SELS FONDUS: SYSTÈME $PbBr_2 + KBr$

PAR

I. G. MURGULESCU

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

et LETIȚIA MARTA

Les propriétés thermodynamiques du système de sels fondus de $PbBr_2$ + KBr ont été étudiées par Lantratov et Ševléakova [1]. Au moyen de mesures de la force électromotrice ils ont déterminé l'activité thermodynamique, l'entropie, ainsi que d'autres grandeurs thermodynamiques, et ont établi des relations entre la variation de ces grandeurs et la structure moléculaire du mélange liquide. Les déterminations effectuées ont conduit à la conclusion que l'activité thermodynamique du $PbBr_2$ présente des écarts négatifs à la loi de Raoult et que son coefficient d'activité est bien inférieur à l'unité, ce qui s'explique par la formation dans la solution des ions complexes.

Dans le présent travail, on a déterminé, par des mesures de tension de vapeur, les activités et les coefficients d'activité du $PbBr_2$ dans le mélange de sels fondus $PbBr_2$ + KBr.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons utilisé pour la mesure des tensions de vapeurs la méthode statique de la transpiration, appelée aussi méthode de l'entraînement [2], [3]. Cette méthode permet de déterminer la pression des vapeurs, par leur entraînement avec une quantité connue de gaz inerte, suivi de leur condensation qui permet de mesurer la quantité de la substance entraînée. En tenant compte de la loi des gaz idéals, et de celle de Dalton, on déduit la relation

$$\frac{P}{p} = \frac{m_1 - m_2}{M + (m_1 - m_2)}, \qquad (1)$$

où p est la pression de vapeur du sel, P — la pression totale du sel et du gaz qui l'entraîne, m_1 — la quantité totale, en moles, du sel collecté, m_2 — la quantité, en moles, du sel entré dans le condensateur par diffusion, et M — la quantité, en moles, du gaz qui a traversé le condensateur.

Le dépôt du sel sur le condensateur étant le résultat des effets d'entraînement et de diffusion, il suffit, pour connaître la quantité déposée par entraînement, de déterminer la quantité de substance diffusée en l'absence du passage du gaz inerte à travers l'installation et de la soutirer de la quantité totale déposée dans le condensateur.

OUTILLAGE ET MODE DE TRAVAIL

Pour effectuer ces mesures, nous avons utilisé un four horizontal d'environ 40 cm de longueur. La température, mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt — PtRh, était maintenue constante, à $\pm 2°C$, au moyen

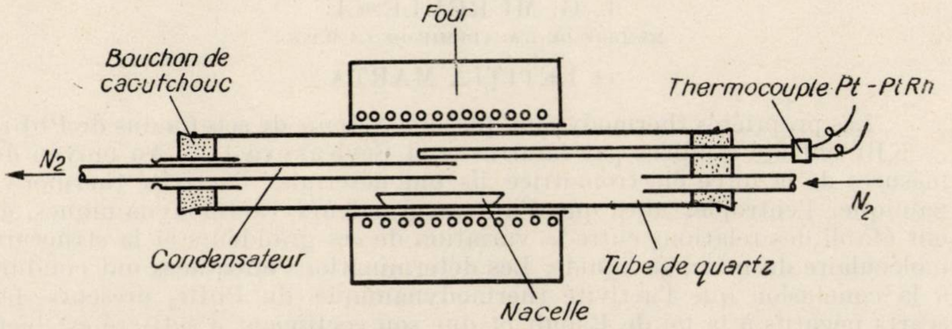


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

d'un thermorégulateur d'air. Pour l'entraînement de la vapeur, nous avons employé l'azote, purifié avant son introduction dans l'installation, et qui après avoir traversé le condensateur était mesuré volumétriquement. À l'intérieur du four était placé un tube de quartz, fermé par des bouchons en caoutchouc étanches, qui étaient traversés par le thermocouple et le condensateur, et permettaient la circulation de l'azote. C'est à l'intérieur de ce tube qu'étaient placées les nacelles contenant la substance à étudier (fig. 1).

L'azote pouvait circuler dans l'installation dans les deux sens : il pouvait y entrer par un bout du tube de quartz et sortir à l'autre bout par le condensateur, ou bien entrer par le condensateur et sortir par le bout opposé du tube de quartz.

Le four était d'abord chauffé jusqu'au voisinage de la température voulue. A ce moment, on introduisait dans le tube les nacelles avec la substance, et on faisait circuler l'azote dans l'installation à partir du condensateur, vers l'ouverture, au bout opposé du tube. On évitait ainsi la condensation de la vapeur avant d'avoir atteint la température voulue. Lorsque cette température était établie, le sens de la circulation de l'azote

était renversé de manière que l'azote saturé de vapeur quittât l'installation à travers le condensateur, où les vapeurs entraînées étaient déposées.

Dans nos déterminations, nous avons utilisé un volume de 200 cm^3 d'azote, rendu aux conditions normales. Afin que le courant d'azote fût saturé de vapeurs, la vitesse de l'azote n'était que d'environ 3,4—4 cm^3/min.

Avant d'être analysée, la quantité de substance déposée dans le condensateur était déterminée en pesant le condensateur. Pour doser le bromure de plomb, la substance déposée dans le condensateur était dissoute, à la température d'ébullition, dans une solution molaire de NaOH, que l'on soumettait ensuite à l'analyse polarographique.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Afin de vérifier l'installation, on a préalablement déterminé la tension de vapeur du $CdCl_2$ entre 655° et 756°C. Le tableau 1 fournit les données expérimentales obtenues et la figure 2 représente la variation de log p en fonction de $1/T$ (courbe *I*). On obtient une droite, dont la pente a permis de déduire, pour le $CdCl_2$, une chaleur de vaporisation égale à 29,4 kcal mol^{-1}.

Tableau 1

Pression de vapeur du $CdCl_2$

T °C	g ($CdCl_2$ condensé)	p mmHg	log p
655	0,0279	13,8	1,1398
703	0,0508	26,2	1,4183
727	0,0855	42,95	1,6329
756	0,1274	62,53	1,7961

La chaleur de vaporisation du $CdCl_2$ a été déterminée, par la même méthode [4], pour l'intervalle de température 875,3°—1026,1° K. Les valeurs des pressions de vapeurs, obtenues par Bloom et Welch, se trouvent représentées de même sur la figure 2 (courbe *II*); la valeur correspondant à la chaleur de vaporisation monte à 31,7 kcal mol^{-1}. La concordance entre les deux valeurs peut être considérée comme satisfaisante.

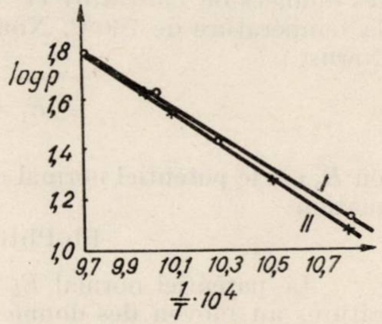


Fig. 2. — Variation de la pression de vapeur du $CdCl_2$ en fonction de la température.

Pour l'étude tensiométrique du système $PbBr_2 + KBr$, nous avons préparé des mélanges ayant les compositions voulues. Ces mélanges étaient fondus séparément et introduits dans les nacelles devant être mises dans le four. Les quantités de KBr déposées dans le condensateur aux températures des expériences n'étaient pratique-

ment pas dosables, de sorte que, par la méthode appliquée, on n'a pu déterminer que la pression de la vapeur et l'activité du $PbBr_2$ dans le mélange.

Pour le calcul de la pression de la vapeur nous avons utilisé la relation (1). Dans cette relation, on constate que la quantité du sel entrée dans le condensateur par diffusion m_2 devient négligeable, ce qui permet de substituer la relation

$$\frac{P}{p} = \frac{m_1}{M + m_1} \tag{2}$$

à la relation (1).

Le tableau 2 comprend les tensions de vapeur p du bromure de plomb, à la température de 700°C, en fonction de sa fraction molaire. Les valeurs fournies par le tableau représentent les moyennes des résultats de plusieurs déterminations. Dans les deux dernières colonnes sont inscrites les valeurs de l'activité thermodynamique a et des coefficients d'activité γ du bromure de plomb, déduites des valeurs de sa tension de vapeur.

Tableau 2

Valeurs de p, a et γ du $PbBr_2$, à 700°C

N_{PbBr_2}	p	a	γ
1	44,67	1,000	1,000
0,8	38,8	0,801	1,000
0,7	26,2	0,586	0,838
0,6	18,5	0,414	0,690
0,5	11,3	0,253	0,505
0,4	5,6	0,125	0,313
0,3	1,84	0,041	0,137

Afin de pouvoir comparer les valeurs des activités et des coefficients d'activité du $PbBr_2$, déduites des tensions de vapeur, avec celles fournies par les mesures de la force électromotrice, nous avons calculé, en utilisant les données de Lantratov et Sevléakova [1], les activités correspondant à la température de 700°C. Nous avons employé la relation bien connue de Nernst :

$$E_1 = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln a,$$

où E_0 est le potentiel normal et E_1 la force électromotrice de la pile de formation

$$Pb/PbBr_2 + KBr/C_{graphite}\ Br_2.$$

Le potentiel normal E_0 peut être exprimé en fonction de la température, au moyen des données de Lantratov et Sevléakova [1], par la relation

$$E_0 = 1{,}128 - 0{,}00074\ (t - 400).$$

La force électromotrice E_1 peut être déduite d'une équation de la forme

$$E_1 = E^{589} - b(t - 589),$$

où E^{589} et b dépendent de la composition du mélange. Dans le cas des fractions molaires utilisées, leurs valeurs sont :

N_{PbBr_2}	E^{589}	b
0,82	0,997	0,00072
0,77	1,002	0,00076
0,67	1,011	0,00076
0,52	1,022	0,00074
0,52	1,052	0,00082
0,45	1,085	0,00076
0,35	1,137	0,00082
0,32	1,146	0,00098

La figure 3 représente la variation de l'activité thermodynamique en fonction de la fraction molaire à 700°C, telle qu'elle résulte de nos mesures

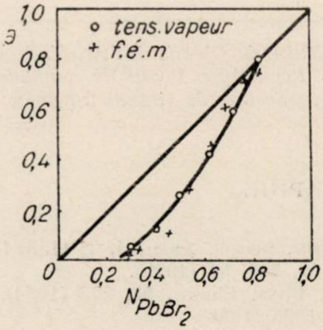


Fig. 3. — Variation de l'activité thermodynamique en fonction de la fraction molaire, à 700°C.

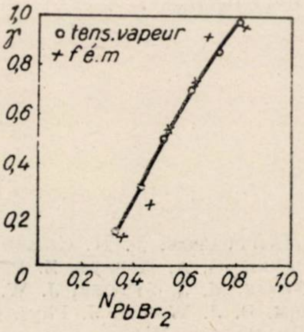


Fig. 4. — Variation du coefficient d'activité en fonction de la fraction molaire, à 700°C.

des tensions de vapeur et de déterminations des forces électromotrices. De même, la figure 4 représente la variation du coefficient d'activité en fonction de la fraction molaire, à la même température.

Les figures 3 et 4 montrent l'existence d'écarts négatifs par rapport à la loi des solutions idéales de Raoult, aussi bien en ce qui concerne les activités, que les coefficients d'activité. Tant que la proportion du KBr est faible dans le mélange (N_{PbBr_2} compris entre 1 et 0,8), ces écarts sont

négligeables. Mais, lorsque la composition du mélange de $PbBr_2$ et KBr entre dans le domaine où — selon le diagramme de fusion [5] reproduit par la figure 5 — la combinaison (P_2Br_5) K se sépare, les écarts mentionnés augmentent.

Il s'ensuit que les écarts des activités et des coefficients d'activité des valeurs demandées par la loi de Raoult doivent donc être rapportés à la formation, dans les mélanges fondus étudiés, de l'ion complexe $(Pb_2Br_5)^-$.

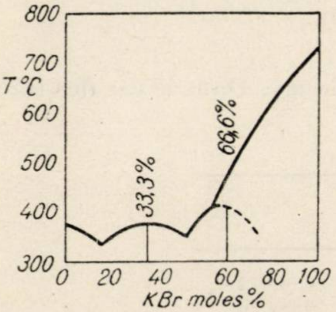


Fig. 5. — Diagramme de fusion du système $PbBr_2$—KBr.

CONCLUSIONS

1. Nous avons obtenu la chaleur de vaporisation du $CdCl_2$ en déterminant ses tensions de vapeur à diverses températures.

2. Nous avons déterminé l'activité et le coefficient d'activité du $PbBr_2$ dans le système $PbBr_2$ — KBr, à 700°C, par des mesures de tension de vapeur et avons constaté l'existence d'écarts négatifs à la loi de Raoult.

3. Nous avons comparé les données résultant de nos expériences avec celles fournies par les mesures des forces électromotrices de Lantratov et Sevléakova, recalculées pour la température de 700°C.

4. Les écarts négatifs remarqués se rapportent à l'existence de l'ion complexe $(Pb_2Br_5)^-$.

Centre de Chimie de l'Académie de la République Populaire Roumaine, Section de Chimie Physique

BIBLIOGRAPHIE

1. М. Ф. Лантратов, Т. Н. Севлякова, Журн. неорг. хим., **4**, *5*, 1153, 1158 (1959).
2. K. Jellinek, G. A. Rosner, Z. Phys. Chem. A., **143**, 51 (1929).
3. K. A. Sense, M. J. Snyder, J. W. Clegg, J. Phys. Chem., **58**, 223 (1954).
4. H. Bloom. B. J. Welch, J. Phys. Chem., **62**, 1595 (1958).
5. С. Д. Грамаков, Журн. физ. хим., **24**, 641 (1959).

К ВОПРОСУ О ХИМИИ ОСМИЯ

П. СПАКУ, К. ГЕОРГИУ и Л. ЗУБОВ

В настоящей работе представлены результаты наших исследований, касающиеся поведения в растворе галогеноосмиатов типа $Me^I_2[OsX_6]$ (где $Me^I = K$, а $X = Cl, Br, I$) по отношению к различным комплексным амминам и некоторым органическим основаниям; работа содействует объяснению вопроса строения комплексного соединения образуемого осмием с тиомочевиной.

Осмий обладает способностью образовывать большое количество комплексных галогенидов, из которых наиболее устойчивые—производные четырехвалентного осмия; известны соединения типа $Me[OsF_6]$, где $Me = Na, K, Cs$ [1]—[2], затем соединения типа [3]—[6] $Me^I\,[OsX_6]$, ($Me = NH_4\,Na, K, Rb, Cs, Ag$) и ($X = Cl, Br$) соединения с различными органическими основаниями [7]—[10], содержащие ион $[OsX_6]^{2-}$, где ($X = Cl,Br$), а также гексахлороосмиевая кислота [11]. Из класса гексаиодоосмиатов известны соли аммония и калия [12].

Как правило, эти соединения малорастворимы в воде и в нейтральной среде обладают довольно ярко выраженной тенденцией к гидролизу ($F \rightarrow I$), с образованием OsO_2. Мы констатировали, что щелочные галогеноосмиаты, в свежеприготовленных водных растворах, в нейтральной среде (содержащих ионы $[OsX_6]^{2-}$) достаточно устойчивы так что при обработке их различными амминами из класса гексамминов, тетрамминов, ацидо-пентамминов и диацидо-тетрамминов получаются кристаллические окрашенные комплексные соединения очень мало растворимые и весьма устойчивые по сравнению со щелочными галогеноосмиатами; были синтезированы и анализированы следующие соединения:

$[Cu\ en_2]\ [Os\ Cl_6]$	$[Cu\ en_2]\ [OsBr_6]$	$[Cu\ en_2]\ [OsI_6]$
$[Cu\ dyp_3]\ [OsCl_6]$	$[Cu\ dyp_3]\ [OsBr_6]$	$[Cu\ dyp_3][OsI_6]$
$[Co(NH_3)_5Cl]\ [OsCl_6]$	$[Co(NH_3)_5Cl]\ [OsBr_6]$	$[Co\ en_2\ Cl_2]_2\ [OsI_6]$
$[Co\ en_2Cl_2]_2\ [OsCl_6]$	$[Coen_2Cl_2]_2\ [OsBr_6]$	$[Nidyp_3]\ [OsI_6]$
$[Co\ Py_4Cl_2]_2\ [OsCl_6]$	$[Co\ Py_4\ Cl_2]_2\ [OsBr_6]$	$[Ni\ phen_3][OsI_6]$

Еще в 1910 году Гутбир описал ряд гексахлоро- и гексабромоосмиатов с органическими основаниями, очень мало растворяющимися в воде. Ввиду того, что комплексные соединения осмия не нашли пока широкого применения при количественном определении этого элемента, нами были сделаны попытки в этом направлении.

Среди полученных нами галогеноосмиато-металламминов, могут быть использованы для выработки методов определения осмия соединения типа $[Cu\ dyp_3]\ [OsX_6]$, где $X = Cl, Br$.

Ввиду того, что ион $[OsX_6]^{2-}$ $X = Cl, Br]$ получают обычно в кислой среде, мы попытались определить осмий в данных условиях путем обработки органическими основаниями. С этой целью были синтезированы соединения гексахлоро- и гексабромоосмиевых кислот с акридином (acrid), *o*-фенантролином (phen), и α-α-'дипиридилом (dyp) следующего состава:

$[Os\ Cl_6]H_2 \cdot 2Acrid$	$[Os\ Br_6]H_2 \cdot 2Acrid$
$[Os\ Cl_6]H_2 \cdot phen$	$[Os\ Br_6]H_2 \cdot phen$
$[Os\ Cl_6]H_2 \cdot dyp$	$[Os\ Br_6]H_2 \cdot dyp$

Свойства акридиновых производных привели нас к выяснению условий, в которых возможно микровесовое определение осмия [13].

★

В 1918 году Чугаев [14] показал, что четырехокись осмия реагирует в кислой среде с тиомочевиной и дает красную окраску, вызванную образованием соединения трехвалентного осмия, типа $[OsThio_6]\ Cl_3$

В 1925 году, тот же автор [15], вернувшись к этой реакции, считает, что осмий является четырехвалентным и следовательно предлагает формулировки:

$$[Os\ Thio_6]Cl_3OH \text{ или } [Os\ Thio_6(OH)_2\ Os\ Thio_6]\ Cl_6.$$

Для того же соединения, Сиджвик [16] предложил формулу $[Os\,Thio_6]\ Cl_4$. Зауэрбрунн и Сэнделл [17] в 1953 году, применяя потенциометрические и спектрофотометрические методы приходят к заключению, что в соответствующих кислых растворах находится ион $[Os\ Thio_6]^{3+}$, что согласуется с первой гипотезой Чугаева.

С целью содействовать выяснению строения этого комплексного иона, который существует в растворе (тем более, что он находится в основе колориметрического метода, часто используемого для определения осмия), мы попытались доказать также химическим путем его строение. Мы констатировали, что, при обработке соответствующих красных растворов, полученных по методу Чугаева, различными комплексными анионами известного строения, как например $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$ и $[Cr(SCN)_6]^{3-}$, получаются устойчивые кристаллические соединения однородного состава легко растворимые в воде, растворимые в спирте и ацетоне, соответствующие следующему составу:

$$[Os\,Thio_6]\ [Cr(NH_3)_2\ (SCN)_4]_3 \text{ и } [Os\,Thio_6]\ [Cr(SCN)_6].$$

Эти новые соединения достоверно доказывают существование в растворах иона [Os $Thio_6]^{3+}$.

Благодаря его свойствам, мы использовали соединение [$OsThio_6$] [Cr $(SCN)_6$] для выработки нового микровесового метода определения осмия [13].

Так как перечисленные выше соединения легко растворяются в спирте и ацетоне, явилось возможным выполнение спектрофотометри-

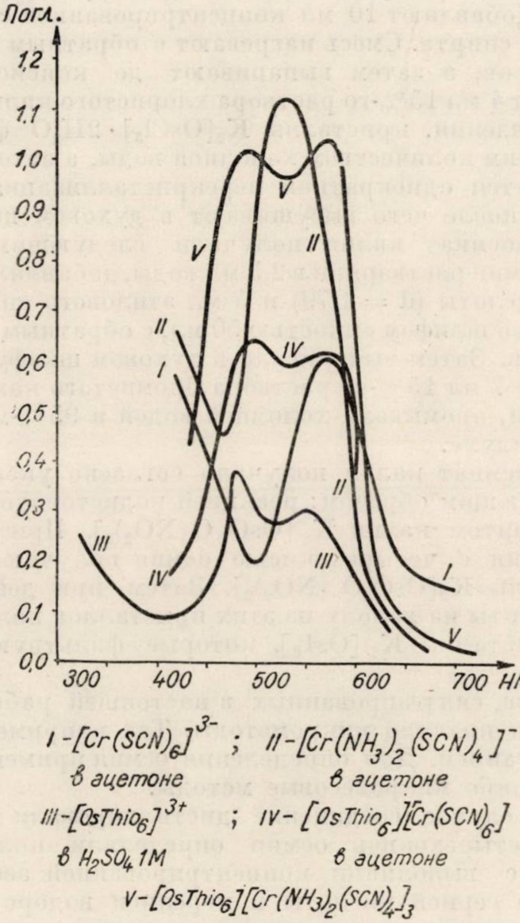


Рис. 1

ческих определений этих новых соединений, которые затем сравнивались со спектрами поглощения в видимой области спектра составляющих ионов [Os $Thio_6]^{3+}$ и соответственно $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$ и $[Cr(SCN)_6]^{3-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Указанные соединения были получены используя в виде исходных веществ $K_2[OsCl_6]\cdot 2H_2O$, $K_2[OsBr_6]\cdot 2H_2O$ и $K_2OsI_6]$.

Гексахлороосмиат и гексабромоосмиат калия были получены согласно указаниям А. Г. Турнера, А. Ф. Клиффорда и К.Н.А. Рао [18], [19]. Ампула, содержащая один грамм четырехокиси осмия растворяется в 2,5 мл воды и переносится в колбу с притертой пробкой, емкостью 50 мл. Добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл этилового спирта. Смесь нагревают с обратным холодильником в течение 4 часов, а затем выпаривают до консистенции сиропа. Затем добавляют 4 мл 15%-го раствора хлористого калия. После выпаривания и охлаждения, кристаллы $K_2[OsCl_6]\cdot 2H_2O$ фильтруют, промывают небольшим количеством холодной воды, а затем 95%-ым спиртом. Рекомендуется однократная перекристаллизация из 10%-й соляной кислоты, после чего высушивают в духовом шкафу при 98°С.

Гексабромоосмиат калия получали следующим образом: 1 г четырехокиси осмия растворяли в 2,5 мл воды, добавляли 10 мл бромистоводородной кислоты ($d = 1{,}79$) и 5 мл этилового спирта. Смесь нагревали в колбе со шлифом емкостью 50 мл, с обратным холодильником в течение 4 часов. Затем выпаривали в духовом шкафу при 50°С и наконец добавляли 7 мл 15%-го раствора бромистого калия. Кристаллы отфильтровывали, промывали холодной водой и 95%-м спиртом и высушивали на воздухе.

Гексаиодоосмиат калия получали согласно указаниям Винтерберта [12] следующим образом: реакцией иодистоводородной кислоты с осмилоксинитритом калия $K_2[OsO_2O(NO_2)_2]$. При реакции азотистокислого натрия с четырехокисью осмия получаются коричнево-черные кристаллы $K_2[OsO_2O\ (NO_2)_2]$. Затем, при действии иодистоводородной кислоты на холоду из этих кристаллов получаются фиолетово-черные кристаллы $K_2\ [OsI_6]$, которые фильтруют и промывают холодной водой.

При анализе, синтезированных в настоящей работе соединений, применялись как правило микрометоды. Так например, азот определяли микросжиганием. Для определения осмия применяли либо колориметрические либо микровесовые методы.

В первом случае соединение дистиллировали в специальной установке, а четырехокись осмия определяли колориметрически. Дистиллирование выполняли концентрированной азотной кислотой [20] или смесью серной кислоты и перекиси водорода. Применение последнего метода исключает выделение окислов азота, окисляющих тиомочевину. Четырехокись осмия улавливали в раствор NaOH 0,2 м. После окончания дистилляции, раствор обрабатывали серной или соляной кислотой и тиомочевиной с таким расчетом, чтобы на 100 мл анализируемого раствора, приходилось бы 10 мл H_2SO_4 6 м и 1 мл 10%-го раствора тиомочевины [21]. Этот раствор можно использовать либо для колориметрического определения осмия, либо для его осаждения в виде $[Os\ ThioO_6]\ [Cr(SCN)_6]$, согласно установленному нами

микровесовому методу [13]. В случае иодоосмиатов металламминов, этот метод был единственным возможным для определения осмия.

Для прямого определения осмия применялись также выработанные нами микровесовые методы, в которых используются соединения

$$[OsCl_6]H_2 \cdot 2Acrid \text{ и } [OsBr_6]H_2 \cdot 2Acrid. [13].$$

Гексагалогеноосмиатометалламмины, содержащие ион $[OsX_6]^{2-}$, где X = Cl, Br, разлагаются под действием смеси серной кислоты с перекисью водорода. Для определения кобальта, меди, никеля, хрома, применялись также микровесовые методы.

А. ГАЛОГЕНООСМИАТО (IV) МЕТАЛЛАММИНЫ

a Хлороосмиатометалламмины

1. — $[Cu\,en_2][OsCl_6]$.

К раствору содержащему 0,1 г $K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$ добавляют небольшой избыток разбавленного раствора $[Cuen_2](NO_3)_2$. Получается трудно растворимое в воде соединение, которое фильтруют, промывают водой, а затем спиртом и высушивают на воздухе.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

		Найдено	Вычислено
Осмий			
S = 0,024180 г	$[OsCl_6]H_2 \cdot 2Acrid$ = 0,031110 г	Os% 32,06	32,42
S = 0,017653 г	$[OsCl_6]H_2 \cdot 2Acrid$ = 0,022751 г	Os% 32,12	—
Медъ			
S = 0,025161 г	$[CuPy_2(SCN)_2]$ = 0,014255 г	Cu% 10,66	10,83
S = 0,017702 г	$[CuPy_2(SCN)_2]$ = 0,009989 г	Cu% 10,62	—
Азот			
S = 0,012191 г V = 0,9803 мл	T = 23°C) (P = 758,2 мм)	N% 9,25	9,55

2. — $[Cu\,dyp_3][OsCl_6]$.

К раствору $K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$ добавляют избыток $[Cu\,dyp_3]Cl_2$ растворенного в воде. Немедленно выпадает трудно растворимое соединение, которое можно профильтровать, промыть водой, а затем спиртом и эфиром. Соединение весьма устойчиво.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,022171 г	$[OsCl_6]H_2.2Acrid$ = 0,018265 г	Os% 20,53	20,32
S = 0,024302 г	$[OsCl_6]H_2.2Acrid$ = 0,019681 г	Os% 20,18	—
Медь			
S = 0,011902 г	$[CuPy_2(SCN)_2]$ = 0,004330 г	Cu% 6,85	6,79
S = 0,028101 г	$[Cu\ Py_2(SCN)_2]$ = 0,009781 г	Cu% 6,55	—
Азот			
S = 0,013279 г	V = 0,9981 мл (T = 24°C) (P = 758,5 мм)	N% 8,62	8,96

3. — $[Co(NH_3)_5Cl]\ [Os\ Cl_6]$.

Приготовляют раствор, содержащий 0,2 г $K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$ в 5 мл воды, к которому добавляют концентрированный раствор, содержащий 0,1 г $[Co(NH_3)_5Cl] \cdot Cl_2$. Получается краснокоричневое кристаллическое соединение, которое после фильтрования промывают водой, а затем спиртом. Его высушивают на пористой пластинке. Соединение в известной мере растворяется в воде.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,009269 г	$[OsCl_6]\ H_2 \cdot 2Acrid$ = 0,012133 г	Os% 32,62	32,56
S = 0,015620 г	$[OsCl_6]\ H_2 \cdot 2Acrid$ = 0,020613 г	Os% 32,88	—
Кобальт			
S = 0,0972 г	$[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,0807 г	Co% 9,96	10,10
S = 0,0737 г	$[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,0609 г	Co% 9,92	—
Азот			
S = 0,007665 г	V = 0,7831 мл (T = 21°C) (P = 756мм)	N% 11,80	11,99

4. — $[Co\ en_2\ Cl_2]_2\ [Os\ Cl_6]$.

Приготовляют раствор содержащий 0,16 г $K_2[Os\,Cl_6] \cdot 2H_2O$ в 5 мл воды, к которому постепенно добавляют 0,2 г транс- $[Co\ en_2Cl_2]Cl$ растворенного в 2 мл воды. Получается зеленое кристаллическое сое-

динение, легко фильтрующееся, которое промывают водой, а затем спиртом и высушивают на пористой пластинке. Вещество устойчиво, оно не разлагается ни соляной, ни серной кислотами, но легко разлагается азотной кислотой и едким калием.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий			Найдено	Вычислено
S = 0,017780 г	$[OsCl_6]H_2 \cdot 2Acrid$ = 0,015115 г	Os%	21,18	21,06
S = 0,014010 г	$[OsCl_6]H_2 \cdot 2Acrid$ = 0,011780 г	Os%	20,96	—
Кобальт				
S = 0,1226 г	$[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,1313 г	Co%	12,85	13,05
S = 0,0694 г	$[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,0748 г	Co%	12,93	—
Азот				
S = 0,009374 г	V = 1,031 мл (T = 22,2°C) (P = 758,3 мм)	N%	12,69	12,41
S = 0,006835 г	V = 0,7389 мл (T = 21,7°C) (P = 766 мм)	N%	12,62	—

5. — $[Co\,Py_4Cl_2]_2\,[Os\,Cl_6]$.

К раствору содержащему 0 15 г $K_2[OsCl_5] \cdot 2H_2O$ в 5 мл. воды медленно добавляют при постоянном перемешивании раствор, содержащий 0,3 г $[CoPy_4\,Cl_2]\,Cl$ в минимальном количестве воды. При перемешивании образуются мелкие кристаллы зеленого цвета. Их фильтруют, промывают водой, а затем спиртом и высушивают на воздухе. Свойства этого соединения сходны со свойствами предыдущего.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий			Найдено	Вычислено
S = 0,017695 г	$[OsCl_6]H_2 \cdot 2Acrid$ = 0,009795 г	Os%	13,80	13,59
S = 0,016645 г	$[OsCl_6]H_2 \cdot 2Acrid$ = 0,009100 г	Os%	13,62	—
Кобальт				
S = 0,1175 г	$[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,0810 г	Co%	8,27	8,43
S = 0,1109 г	$[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,0768 г	Co%	8,31	—
Азот				
S = 0,006276 г	V = 0,469 мл (T = 22,5°C) (P = 745,8 мм)	N%	8,48	8,01

б **Бромоосмиатометалламмины**

6. — [Cu en_2] [Os Br_6].

К раствору, содержащему 0,1 г K_2[Os Br_6]·$2H_2O$ растворенного в 5 мл воды, добавляют небольшой избыток раствора [Cu en_2] $(NO_3)_2$. Получается коричневое трудно растворимое в воде соединение, которое фильтруют, промывают холодной водой, а затем спиртом и высушивают на воздухе.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

			Найдено	Вычислено
Осмий				
S = 0,027798 г	$[OsBr_6]H_2$·2Acrid = 0,033675 г	Os%	22,37	22,28
S = 0,016672 г	$[OsBr_6]H_2$·2Acrid = 0,019980 г	Os%	22,13	—
Медь				
S = 0,035351 г	$[CuPy_2(SCN)_2]$ = 0,013695 г	Cu%	7,29	7,45
S = 0,050528 г	$[CuPy_2(SCN)_2]$ = 0,019681 г	Cu%	7,33	—
Азот				
S = 0,013450 г	V = 0,7832 мл (T = 23°C) (P = 763,9 мм)	N%	6,75	6,57
S = 0,018009 г	V = 0,9971 мл (T = 22,5°C) (P = 759 мм)	N%	6,39	—

7. — [Cu dyp_3] [Os Br_6].

К раствору, содержащему 0,2 г $K_2[OsBr_6]$ · $2H_2O$ растворенного в минимальном количестве воды, добавляют концентрированный раствор [Cu dyp_3] Cl_2, в избыточном количестве. Получается устойчивое соединение, которое можно сразу же фильтровать; затем его промывают холодной водой, спиртом и эфиром. Соединение очень трудно растворяется в воде, спирте и эфире.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

			Найдено	Вычислено
Осмий				
S = 0,021069 г	$[OsBr_6]H_2$·2Acrid = 0,017890 г	Os%	15,68	15,92
S = 0,013602 г	$[OsBr_6]H_2$·2Acrid = 0,011631 г	Os%	15,79	—

Медь			Найдено	Вычислено
S = 0,032153 г	$[Cu\,Py_2(SCN)_2]$ = 0,008732 г	Cu%	5,11	5,29
S = 0,025450 г	$[Cu\,Py_2(SCN)_2]$ = 0,006991 г	Cu%	5,17	—

Азот

S = 0,016544 г	V = 0,9631 мл	(T = 22°C) (P = 759 мм)	N%	6,73	6,99

8. — $[Co(NH_3)_5Cl]\,[OsBr_6]$.

К раствору, содержащему 0,2 г $K_2[OsBr_6]\cdot 2H_2O$ растворенного в минимальном количестве воды, добавляют концентрированный раствор, содержащий 0,11 г $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Получается кристаллическое черное соединение, которое фильтруют и промывают водой, а затем спиртом. Вещество устойчиво, частично растворимо в воде и трудно растворимо в спирте и эфире.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий			Найдено	Вычислено
S = 0,048780 г	$[OsBr_6]H_6\cdot 2Acrid$ = 0,058410 г	Os%	22,11	22,39
S = 0,027995 г	$[OsBr_6]H_2\cdot 2Acrid$ = 0,034022 г	Os%	22,44	—

Кобальт

S = 0,1329 г	$[Co\,Py_4(SCN)_2]$ = 0,0782 г	Co%	7,06	6,94
S = 0,0879 г	$[Co\,Py_4(SCN)_2]$ = 0,0498 г	Co%	6,80	—

Азот

S = 0,012703 г	V = 0,8651 мл	(T = 22,5°C) (P = 762 мм)	N%	7,89	8,24
S = 0,010305 г	V = 0,7536 мл	(T = 21,5°C) (P = 755,5 мм)	N%	8,42	—

9. — $[Co\,en_2\,Cl_2]_2\,[OsBr_6]$.

0,19 г $K_2[OsBr_6]$ растворяют в 5 мл горячей воды и немедленно добавляют раствор 0,16 г транс — $[Coen_2Cl_2]Cl$ в 3 мл воды. Получается кристаллическое коричневое соединение, которое сразу же можно фильтровать. Его промывают водой, а затем спиртом и высушивают на пористой пластинке. Вещество трудно растворимо в воде и кислотах.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,035026 г $[OsBr_6]\,H_2\cdot 2Acrid$ = 0,030552 г	Os%	16,11	16,26
S = 0,017884 г $[OsBr_6]\,H_2\cdot 2Acrid$ = 0,015804 г	Os%	16,32	—
Кобальт			
S = 0,1602 г $[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,1324 г	Co%	9,92	10,10
S = 0,1176 г $[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,0983 г	Co%	10,03	—

10. — $[Co\,Py_4\,Cl_2]_2\,[Os\,Br_6]$.

К раствору, содержащему 0,1 г $K_2[Os\,Br_6]\cdot 2H_2O$ растворенного в минимальном количестве горячей воды, добавляют избыток концентрированного раствора $[CoPy_4\,Cl_2]\,Cl$. Соединение фильтруют, промывают водой, а затем спиртом и высушивают на воздухе. Вещество представляется в виде коричневых устойчивых кристаллов, свойства которого аналогичны со свойствами предыдущего соединения.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,043189 г $[OsBr_6]H_2\cdot 2Acrid$ = 0,027489 г	Os%	11,75	12,18
S = 0,038870 г $[OsBr_6]H_2\cdot 2Acrid$ = 0,025106 г	Os%	11,92	—
Кобальт			
S = 0,1437 г $[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,0890 г	Co%	7,43	7,55
S = 0,1314 г $[CoPy_4(SCN)_2]$ = 0,0819 г	Co%	7,48	—
Азот			
S = 0,017200 г V = 1,032 мл (T = 21°C) (P = 765 мм)	N%	7,01	7,18

в Иодоосмиатометалламмины

11. — $[Cu\,en_2]\,[Os\,I_6]$.

К концентрированному раствору, содержащему 0,02 г свежеизготовленного $K_2[OsI_6]$, добавляют избыток $[Cu\,en_2\,(NO_3)_2]$; получается коричневое трудно растворимое соединение. Его фильтруют, промывают водой и высушивают на пористой пластинке. Соединение устойчиво, оно разлагается лишь концентрированной азотной кислотой или смесью серной кислоты и перекиси водорода.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,027750 г $[OsThio_6][Cr(SCN)_6]$ = 0,025001 г	Os%	16,36	16,76
S = 0,017981 г $[OsThio_6][Cr(SCN)_6]$ = 0,016384 г	Os%	16,54	—

Медь

S = 0,027750 г	$[CuPy_2(SCN)_2]$ = 0,007934 г	Cu%	5,38	5,60
S = 0,017981 г	$[CuPy_2(SCN)_2]$ = 0,005217 г	Cu%	5,46	—

Азот

S = 0,014520 г	V = 0,6419 мл	(T = 22°C) (P = 756,4 мм)	N%	5,09	4,49
S = 0,023381 г	V = 0,9594 мл	(T = 22°,3C) (P = 750 мм)	N%	4,68	—

12. — $[Cu\ dyp_3][OsI_6]$.

Приготовляют концентрированный раствор $[Cu\ dyp_3]Cl_2$, к которому добавляют свежеизготовленный раствор, содержащий 0,02 г $K_2[OsI_6]$; образуется коричневое соединение, которое фильтруют, промывают холодной водой, а затем высушивают на пористой пластинке на воздухе.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,023441 г $[OsThio_6][Cr(SCN)_6]$ = 0,016250 г	Os%	12,59	12,82
S = 0,019262 г $[OsThio_6][Cr(SCN)_6]$ = 0,013429 г	Os%	12,66	—

Медь

S = 0,023441 г	$[CuPy_2(SCN)_2]$ = 0,005219 г	Cu%	4,19	4,28
S = 0,019262 г	$[CuPy_2(SCN)_2]$ = 0,004453 г	Cu%	4,35	—

Азот

S = 0,014521 г	V = 0,739 мл	(T = 21,8 °C) (P = 749,1мм)	N%	5,80	5,66
S = 0,021139 г	V = 0,9990 мл	(T = 22 °C) (P = 753 мм)	N%	5,42	—

13. — $[Co\ en_2\ Cl_2]_2\ [Os\ I_6]$.

К концентрированному раствору транс — $[Coen_2\ Cl_2]\ Cl$ добавляют свежеизготовленный раствор, содержащий 0,03 г. $K_2\ [OS\ I_6]$; образуется темнозеленое трудно растворимое в воде вещество, которое фильтруют, промывают холодной водой и высушивают на пористой пластинке на воздухе.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

	Найдено	Вычислено
Осмий		
S = 0,012754 г $[OsThio_6]\ [Cr(SCN)_6]$=0,009074 г	Os% 12,92	13,10
S = 0,013418 г $[OsThio_6]\ [Cr(SCN)_6]$=0,009501 г	Os% 12,86	—
Кобальт		
S = 0,012754 г $[CoPy_4(SCN)_2]$=0,008597 г	Co% 8,09	8,12
S = 0,013418 г $[CoPy_4(SCN)_2]$=0,008898 г	Co% 7,96	—
Азот		
S = 0,006175 г V = 0,4067мл (T = 21,5 °C) (P = 757,6мм)	N% 7,61	7,72
S = 0,007331 г V = 0,5037мл (T = 22,3 °C) (P = 750,9мм)	N% 7,85	—

14. — $[Ni\ dyp_3]\ [Os\ I_6]$.

К раствору $[Nidyp_3]\ Cl_2$ добавляют свежеизготовленный раствор, содержащий 0,03 г $K_2\ [OsI_6]$; образуется труднорастворимое в воде соединение светло-оливкового цвета, которое фильтруют, промывают водой и высушивают на воздухе на пористой пластинке.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

	Найдено	Вычислено
Осмий		
S = 0,022165 г $[OsThio_6]\ [Cr(SCN)_6]$=0,015520 г	Os% 12,71	12,86
S = 0,013534 г $[OsThio_6]\ [Cr(SCN)_6]$=0,009638 г	Os% 12,92	—
Никель		
S = 0,022165 г $[Ni(DH)_2]$ = 0,004027 г	Ni% 3,69	3,97
S = 0,013534 г $[Ni(DH)_2]$ = 0,002513 г	Ni% 3,77	—

Азот			Найдено	Вычислено
S = 0,013450 г	V = 0,6879 мл	(T = 23 °C) (P = 743,4 мм)	N% 5,77	5,68
S = 0,020532 г	V = 0,9871 мл	(T = 22,4 °C) (P = 751 мм)	N% 5,49	—

15. — [Ni $phen_3$] [Os I_6].

Приготовляют раствор [Ni $phen_3$] Cl_2, к которому добавляют концентрированный раствор K_2 [Os I_6]. Получается соединение темнозеленого цвета, которое фильтруют, промывают холодной водой, а затем высушивают на воздухе.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,019323 г	[OsThio$_6$] [Cr $(SCN)_6$]=0,012791 г	Os% 12,02	12,27
S = 0,016268 г	[OsThio$_6$] [Cr $(SCN)_6$]=0,010919 г	Os% 12,19	—

Никель		Найдено	Вычислено
S = 0,019323 г	[Ni $(DH)_2$] = 0,003321 г	Ni% 3,49	3,79
S = 0,016268 г	[Ni $(DH)_2$] = 0,002899 г	Ni% 3,62	—

Азот			Найдено	Вычислено
S = 0,023671 г	V = 1,092 мл	(T = 21 °C) (P = 752 мм)	N% 5,30	5,42
S = 0,014293 г	V = 0,6992 мл	(T = 22,3 °C) (P = 754 мм)	N% 5,61	—

Б. ОРГАНОГАЛОГЕНООСМИАТЫ (IV)

а Органохлорообсмиаты

16. — [$OsCl_6$] H_2 · 2 Acrid.

Растворяют $K_2[Os\,Cl_6] \cdot 2\,H_2O$ в горячей воде, раствор подкисляют и обрабатывают 2%-ым раствором акридина в уксусной кислоте. Образуется желтое кристаллическое соединение, которое фильтруют и промывают водой, а затем спиртом. Вещество трудно растворимо в воде, спирте и эфире.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,020570 г	Os = 0,005025 г	Os% 24,43	24,92
S = 0,016055 г	Os = 0,003950 г	Os% 24,61	—

Азот

S = 0,006607 г	V = 0,2218 мл	(T = 22,5 °C) (P = 763,8 мм)	N% 3,89	3,67
S = 0,015730 г	V = 0,4877 мл	(T = 22 °C) (P = 758,5 мм).	N% 3,58	—

17. — [Os Cl_6] H_2 phen.

Растворяют 0,1 г K_2 [Os Cl_6] · $2H_2O$ в воде, подкисляют и обрабатывают избытком *o*-фенантролина. Образуется желтое труднорастворимое соединение, которое фильтруют, промывают водой и высушивают на пористой пластинке.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,015215 г	Os = 0,004896 г	Os% 32,18	32,51
S = 0,012096 г	Os = 0,003911 г	Os% 32,33	—

Азот

S = 0,017246 г	V = 0,6953 мл	(T = 23°C) (P = 753,6 мм)	N% 4,61	4,79
S = 0,024768 г	Y = 0,9813 мл	(T = 23,6 °C) (P = 760 мм)	N% 4,56	—

18. — [Os Cl_6] H_2 · dyp.

Растворяют 0,1 г K_2 [Os Cl_6] · $2H_2O$ в воде, подкисляют и добавляют избыток α-α′-дипиридила. Образуется желтое трудно растворимое соединение, которое фильтруют, промывают водой, а затем высушивают на воздухе на пористой пластинке.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,020460 г	Os = 0,006893 г	Os% 33,69	33,90
S = 0,011844 г	Os = 0,003972 г	Os% 33,54	—

Азот

S = 0,024241 г V = 1,009 мл)	(P = 23 °C) (P = 748,9 мм)	N% 4,73	4,99
S = 0,017392 г V =0,7481 мл)	(T = 24,1 °C) (P = 752 мм)	N% 4,89	—

б. Органобромоосмиаты

19. — $[Os\,Br_6]\,H_2\cdot 2Acrid.$

Растворяют $K_2[Os\,Br_6]\cdot 2H_2O$ в воде подкисленной бромистоводородной кислотой и обрабатывают 2%-м раствором акридина в уксусной кислоте.

Выпадает коричневый осадок, который фильтруют, промывают водой, а затем спиртом и высушивают на воздухе. Соединение трудно растворяется в воде.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,012340 г	Os = 0,002274 г	Os% 18,43	18,46
S = 0,017835 г	Os = 0,003280 г	Os% 18,39	—

Азот

S = 0,007845 г V = 0,199 мл	(T = 23°C) (P = 753,5 мм)	N% 2,91	2,72
S = 0,015830 г V = 0,381 мл	(T = 22,5°C) (P = 760 мм)	N% 2,78	—

20. — $[Os\,Br_6]H_2\cdot phen.$

Растворяют 0,1 г $K_2[OsBr_6]\cdot 2H_2O$ в минимальном количестве воды, слегка подкисляют бромистоводородной кислотой, а затем добавляют избыток *о*-фенантролина. Образуется коричневое устойчивое трудно растворимое соединение, которое сразу же можно фильтровать и промывать холодной водой; затем высушивают на воздухе.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий	Найдено	Вычислено
S = 0,023005 г Os = 0,005082 г	Os% 22,09	22,33
S = 0,028294 г Os = 0,006219 г	Os% 21,98	—
Азот		
S = 0,024874 г V = 0,6810 мл (T = 22°C) (P = 753,3 мм)	N% 3,14	3,29
S = 0,036099 г V = 0,9631 мл (T = 21,8°C) (P = 760,2 мм)	N% 3,09	—

21. — $[OsBr_6]H_2 \cdot$ dyp.

Растворяют 0,1 г $K_2[OsBr_6] \cdot 2H_2O$ в воде, подкисляют бромистоводородной кислотой и добавляют избыток α-α'-дипиридила. Немедленно выпадает коричневое трудно растворимое соединение, которое фильтруют, промывают водой и высушивают на пористой пластинке.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий	Найдено	Вычислено
S = 0,030658 г Os = 0,006938 г	Os% 22,63	22,97
S = 0,040735 г Os = 0,009271 г	Os% 22,76	—
Азот		
S = 0,018155 г V = 0,4893 мл (T = 22°C) (P = 753 мм)	N% 3,09	3,58
S = 0,018974 г V = 0,5690 мл (T = 22,5°C) (P = 756,9 мм)	N% 3,45	—

в. **КОМПЛЕКСНЫЕ ТИОМОЧЕВИНООСМИАТЫ** (III)

22. — $[OsThio_6]\,[Cr(SCN)_6]$.

Приготовляют водный раствор тиомочевины, подкисляют соляной или серной кислотой, а затем добавляют водный раствор четырехокиси осмия и оставляют на несколько минут. К полученному красному раствору добавляют избыток $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$. Получается крас-

но фиолетовый осадок, который фильтруют, промывают водой и высушивают на воздухе. Соединение устойчиво, трудно растворяется в воде, но легко растворяется в спирте и ацетоне.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,008213 г	Os = 0,001480 г	Os% 18,02	18,16
S = 0,021890 г	Os = 0,003960 г	Os% 18,09	—

Азот

S = 0,004237 г V = 0,875 мл (T = 21,5°C) (P = 756 мм)	N% 23,85	24,07
S = 0,005187 г V = 1,075 мл (T = 22,5°C) (P = 759 мм)	N% 23,91	—

Хром

S = 0,051990 г	Cr_2O_3 = 0,003890 г	Cr% 5,12	4,97
S = 0,042115 г	Cr_2O_3 = 0,002960 г	Cr% 4,81	—

23. — $[OsThio_6] [Cr(NH_3)_2 (SCN)_4]_3$.

Приготовляют красный раствор, содержащий ион $[OsThio_6]^{3+}$, согласно указаниям Чугаева, как и в предыдущем синтезе, который затем обрабатывается избытком соли Рейнекке $NH_4[Cr(HN_3)_2(SCN)_4]$ растворенной в воде. Получается красно-фиолетовое соединение, которое фильтруют, промывают водой и высушивают на воздухе. Соединение устойчиво, трудно растворяется в воде, растворяется в спирте и ацетоне.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Осмий		Найдено	Вычислено
S = 0,059620 г	Os = 0,007250 г	Os% 12,16	11,89
S = 0,093235 г	Os = 0,011380 г	Os% 12,20	—

Азот

S = 0,005525 г V = 1,264 мл (T = 22,8°C) (P = 752 мм)	N% 26,12	26,26
S = 0,004581 г V = 1,038 мл (T = 22°C) (P = 756,3 мм)	N% 26,09	—

Г. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Были определены кривые поглощения в видимой области спектра для следующих соединений:

I. $K_3 [Cr(SCN)_6]4.H_2O$
II. $NH_4 [Cr(NH_3)_2(SCN)_4].H_2O$
III. $[Os\ Thio_6]_2(SO_4)_3$
IV. $[Os\ Thio_6]\ [Cr(SCN)_6]$
V. $[Os\ Thio_6]\ [Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3$.

В качестве растворителя применяли ацетон для соединений I, II, IV и V и воду для соединений I, II, и III.

Определения производились на спектрофотометре Пульфриха, с приспособлением для электрофореграмм и электрической регистрацией.

Экспериментальные данные показывают, что в случае соединений I и II на максимумы поглощения не влияет растворитель; они соответствуют $\lambda = 574$ нм для I и $\lambda = 533$ нм для II. Для соединения III использовали только водную среду в присутствии серной кислоты 1 м. Определения для соединений II и III сравнимы с литературными данными.

Что касается новых соединений IV и V, мы констатировали, что кривые поглощения представляют по два максимума, а именно при $\lambda = 495$ нм и $\lambda = 575$ нм, для обоих соединений. На рисунке 1 представлены кривые поглощения для упомянутых соединений.

Таблица соединений, полученных в настоящей работе

А. Галогеноосмиато (IV) металламмины

$[Cu\ en_2]\ [OsCl_6]$	$[Cu\ en_2]\ [OsBr_6]$	$[Cu\ en_2]\ [Os\ I_6]$
$[Cu\ dyp_3]\ [OsCl_6]$	$[Cu\ dyp_3]\ [OsBr_6]$	$[Cu\ dyp_3]\ [OsI_6]$
$[Co(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$	$[Co(NH_3)_5Cl][OsBr_6]$	$[Co\ en_2Cl_2][OsI_6]$
$[Co\ en_2Cl_2]_2[OsCl_6]$	$[Co\ en_2Cl_2]_2[OsBr_6]$	$[Ni\ dyp_3]\ [OsI_6]$
$[Co\ Py_4Cl_2]_2[OsCl_6]$	$[Co\ Py_4Cl_2]_2[OsBr_6]$	$[Ni\ phen_3][Os\ I_6]$

Б. Органогалогеноосмиаты (IV)

$[Os\ Cl_6]H_2$.2 Acrid.	$[Os\ Br_6]H_2$.2 Acrid.
$[Os\ Cl_6]H_2$.phen.	$[Os\ Br_6]H_2$.phen.
$[Os\ Cl_6]H_2$.dyp.	$[Os\ Br_6]H_2$. dyp.

В. Комплексные тиомочевиноосмиаты (III)

$[Os\ Thio_6]\ [Cr(SCN)_6]$
$[Os\ Thio_6]\ [Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3$.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлены результаты наших исследований относительно поведения в растворах щелочных галогено-осмиатов (IV) по отношению к различным комплексным металламминам и некоторым органическим основаниям, а также наш вклад в вопрос выяснения строения комплексных соединений, образуемых осмием с тиомочевиной.

Были получены комплексные соединения, содержащие ион $[OsThio_6]^{3+}$, которые были исследованы на спектрофотометре.

Представлено в редакцию
24 марта 1961 года

Кафедра Неорганической Химии
Университет имени
К. И. Пархона, Бухарест

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Ruff, F. W. Tschirch, Ber., **46**, 926 (1913).
2. M. A. Hepworth, P. L. Robinson, G. J. Westland, J. Chem. Soc., 4269 (1954).
3. C. Claus, Bull. Acad. Sc. Petersb., **6**, 145 (1863).
4. K. Seubert, Ber., **21**, 1839 (1888).
5. A. Rosenheim, E. Sasserath, Z. anorg. Chem., **21**, 122 (1899).
6. F. P. Dwyer, J. W. Hogarth, J. Pract. Roy. Soc., N.S.E., **84**, 194 (1950).
7. A. Gutbier, K. Maisch, Ber., **43**, 3234 (1910).
8. A. Gutbier, P. Walbinger, Ber., **44**, 308 (1911).
9. A. Gutbier, L. Mehler, Z. anorg. Chem., **89**, 333 (1914).
10. A. Gutbier, N. Pfanner, O. Edelhäuser, L. Mehler, Z. anorg. Chem., **89**, 313 (1914).
11. P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Tom XIX, 256 (1958).
12. L. Wintrebert, Ann. Chim. Phys., **28**, 7, 15 (1903).
13. P. Spacu, C. Gheorghiu, Z. anal. Chem., **174**, 340 (1960).
14. L. Tschugajeff, C. R. Acad. Sci. Paris, **167**, 235 (1918).
15. — Z. anorg. Chem., **148**, 65 (1925).
16. N. V. Sidgwick, *The Chem. Elem. and Their Compounds*. Oxf. Univ. Press, 1495, 1950.
17. R. D. Sauerbrunn, E. B. Sandell, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3554 (1953).
18. A. G. Turner, A. F. Clifford, C. N. Rao, Anal. Chem., 1708 (1958).
19. R. Gilchrist, Bur. Standards J. Research, **9**, 282 (1932).
20. E. B. Sandell, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 342 (1944).
21. G. H. Ayres, W. M. Wells, Anal. Chem., **22**, 317 (1950).

EFFET DU CHAMP ÉLECTRIQUE SUR L'OXYDATION DU MAGNÉSIUM AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

PAR

D. CISMARU et G. D. CISMARU

Dans un travail antérieur [1], nous avons essayé de déterminer l'action du champ électrique sur la vitesse d'oxydation du zinc aux températures élevées. Ainsi que nous l'avons montré dans ce travail, la littérature de spécialité fournit encore d'autres indications concernant cette action sur la vitesse de réaction [2], [3], [4], et Volkenstein [5] a même cherché d'évaluer la densité d'adsorption à la surface des semi-conducteurs du type *n*. Enfin, Riedel [6] et Uhlig [7] ont déterminé l'action d'un champ électrique de 30—40 V/cm et de 15,5 V/cm sur la vitesse d'oxydation du cuivre, à des températures pas trop élevées.

Dans le présent travail, nous avons essayé de déterminer l'action d'un champ électrique de 50 V/cm sur la vitesse d'oxydation du magnésium aux températures élevées. Nous avons choisi ce métal parce que la cinétique de son oxydation suit une loi linéaire, de sorte que le phénomène de diffusion n'intervient pas dans la propagation de la réaction. D'autre part, la valeur du potentiel normal du magnésium est plus élevée que celle du zinc.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans ces expériences, nous avons utilisé un condensateur formé de 3 plaques, dont 2 en argent, réunies entre elles. La distance entre ces deux plaques est de 0,8 cm. Cette plaque double est reliée, par un fil conducteur, au pôle positif d'une batterie d'accumulateurs de 19,4 V. La plaque du milieu, qui est soumise à l'oxydation, est en magnésium. Cette plaque, ayant les dimensions 5 × 0,5 × 0,05 cm, se trouve reliée par un conducteur en platine de 0,05 mm de diamètre, à l'autre pôle (au pôle négatif) de la batterie d'accumulateurs. Afin d'empêcher les court-cir-

cuits, chaque borne de la batterie était prévue d'une résistance de 1 MΩ et nous avons mis à la terre la plaque médiane.

La figure 1 représente le schéma du condensateur.

La cinétique de l'oxydation du métal a été déterminée gravimétriquement, au moyen d'une balance à fil de quartz, sensible à 2×10^{-5} g. La suspension à l'aiguille, de la plaque de magnésium, était faite par un fil en platine de 0,05 mm qui, après avoir fait le tour du fil de la balance, était sorti, à travers le bouchon de fixation et relié au fil conducteur en cuivre de la borne de l'accumulateur, ainsi que l'indique la figure 2.

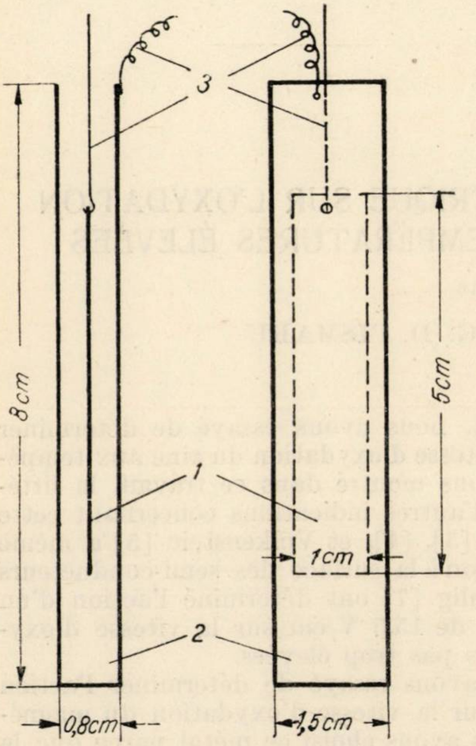


Fig. 1. — Schéma du condensateur. *1* — Plaque de magnésium ; *2* — plaque d'argent ; *3* — fil de Pt de ∅ = 0,05 mm, de connexion.

La température d'oxydation était mesurée au moyen d'un thermocouple Pt — PtRh, avec une précision de ±2°C. Le thermocouple était monté à l'intérieur du tube à réaction, la soudure Pt — PtRh étant à proximité du milieu de la plaque de métal dont on étudiait l'oxydation. L'atmosphère oxydante, jouant en même temps le rôle de diélectrique du condensateur, était constituée par de l'oxygène industriel rendu sec par son passage à travers une colonne à $CaCl_2$, un flacon contenant du H_2SO_4 conc., et un vase en forme de U à perchlorate de magnésium. Le débit du gaz était réglé à environ 1,5 l/h. Le magnésium était fabriqué, sous la forme de bande, par Riedel de Haën A. G. Les dimensions de l'échantillon étaient de 5 × 0,55 × 0,08 cm. La surface avait été préparée par polissage au papier-émeri 1/0, 2/0 et 3/0. Après les avoir préparées, les bandes ont été lavées d'abord au benzène et ensuite à l'acétone. Le tube à réaction était en verre difficilement fusible ; la hauteur du four était de 25 cm environ. Afin de rendre la température uniforme, le tube à réaction était recouvert sur toute la longueur du four par un manchon d'acier de 1,5 cm d'épaisseur. Le schéma de l'appareil est donné par la figure 2.

RÉSULTATS

La cinétique de la réaction a été déterminée de la façon suivante : Nous avons mesuré la vitesse d'oxydation du magnésium à la température de 510°C, d'abord en absence du champ électrique pendant un certain

temps, et ensuite après l'application du champ électrique. Les valeurs de ce champ ont été de 10 V/cm ; 18,5 V/cm et 48,5 V/cm.

Ensuite, le champ électrique a été complètement supprimé tout en continuant les mesures de la vitesse d'oxydation.

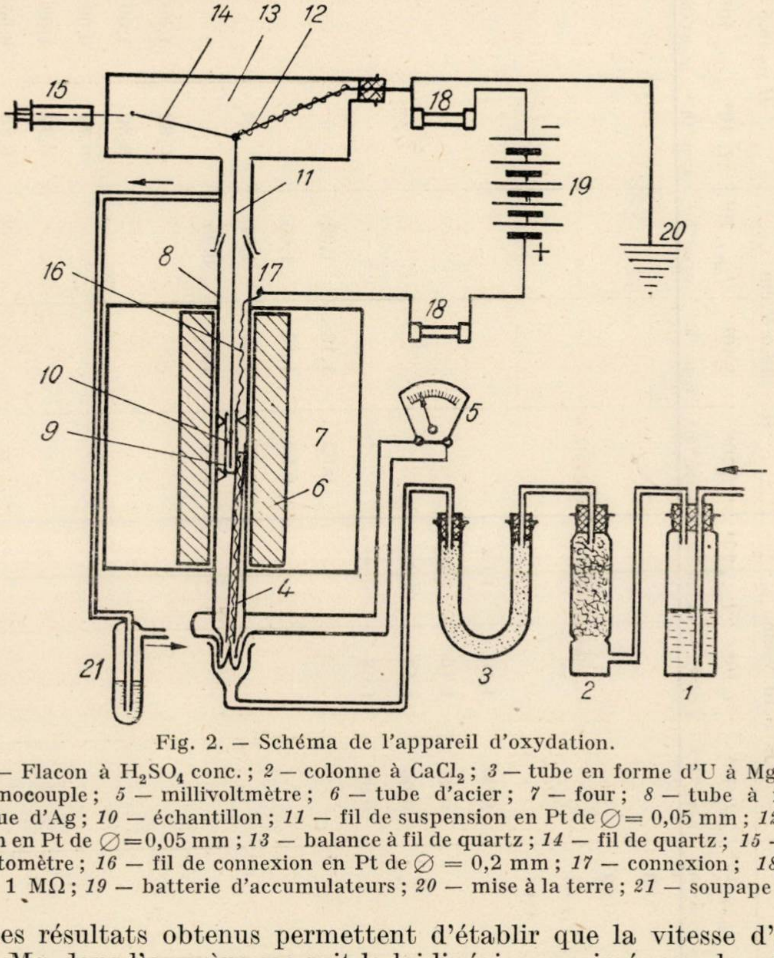


Fig. 2. — Schéma de l'appareil d'oxydation.

1 — Flacon à H_2SO_4 conc. ; *2* — colonne à $CaCl_2$; *3* — tube en forme d'U à Mg $(ClO_4)_2$; *4* — thermocouple ; *5* — millivoltmètre ; *6* — tube d'acier ; *7* — four ; *8* — tube à réaction ; *9* — plaque d'Ag ; *10* — échantillon ; *11* — fil de suspension en Pt de $\varnothing = 0{,}05$ mm ; *12* — fil de connexion en Pt de $\varnothing = 0{,}05$ mm ; *13* — balance à fil de quartz ; *14* — fil de quartz ; *15* — lunette du cathétomètre ; *16* — fil de connexion en Pt de $\varnothing = 0{,}2$ mm ; *17* — connexion ; *18* — résistance de 1 MΩ ; *19* — batterie d'accumulateurs ; *20* — mise à la terre ; *21* — soupape à H_2SO_4.

Les résultats obtenus permettent d'établir que la vitesse d'oxydation du Mg dans l'oxygène sec suit la loi linéaire exprimée par la relation :

$$\frac{\Delta m}{q} = l''t,$$

où $\frac{\Delta m}{q}$ représente l'accroissement de la masse de l'échantillon par unité de superficie, exprimé en g.cm^{-2}, l'' désigne la constante de vitesse en g.cm^{-2}.h^{-1} et t le temps d'oxydation — en heures dans le cas du magnésium. Nous avons opéré sur 2 échantillons. Les résultats sont inscrits dans le tableau 1.

$T = 510°C$

Tableau 1

Temps en heures	Oxydation sans champ électrique			Oxydation avec champ électrique								
				$H = 10$ V/cm			$H = 18{,}5$ V/cm			$H = 48{,}5$ V/cm		
	$l''_1 10^4$ *)	$l''_2 10^4$ *)	$l''_{m**)} 10^4$	$l''_1 10^4$	$l''_2 10^4$	$l''_{m**)} 10^4$	$l''_1 10^4$	$l''_2 10^4$	$l''_{m**)} 10^4$	$l''_1 10^4$	$l''_2 10^4$	$l''_{m**)} 10^4$
	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$	$g.cm^{-2}h^{-1}$
1	0,86	0,80	0,83									
2,5	0,94	0,90	0,92									
5,5	1,13	0,95	1,04									
7,5	1,06	0,89	0,97									
21				0,95	1,13	1,04						
22				0,91	1,16	1,04						
24				0,96	1,15	1,05						
25				0,91	1,08	0,99						
26							0,92	1,13	1,02			
30							0,96	1,16	1,06			
33							0,87	1,15	1,01			
38							0,85	1,05	0,95			
44										0,82	1,00	0,91
47										0,80	1,00	0,90
49										0,79	0,99	0,89
50										0,79	1,03	0,90
54										0,80	0,96	0,88
66										0,92	1,07	0,99

*) l''_1 et l''_2 sont les constantes de vitesse de l'échantillon 1, respectivement de l'échantillon 2.

**) m signifie moyen.

L'examen des constantes de vitesse d'oxydation du magnésium montre que, à la température où l'on a effectué nos expériences, le champ électrique appliqué n'a aucun effet sur cette vitesse. La même remarque a été faite par Uhlig [7], lors de l'oxydation du cuivre à 150°C, et par nous-mêmes [1] lors de l'oxydation du zinc à 390° et 400°C, dans des champs électriques dont l'intensité était très voisine des valeurs inscrites au tableau ci-dessus.

L'oxydation du magnésium aux températures élevées suit une loi linéaire ; par conséquent, le phénomène de diffusion — qui pouvait, dans le cas des petits effets, entraver les observations — ne se produit plus. La modification de la densité des charges électriques à la surface du corps solide, due à ces champs électriques, ne suffit donc pas pour produire la modification de la vitesse de réaction, dans le cas de l'oxydation des métaux. Il faut probablement, en outre, faciliter le travail d'extraction des électrons, ce qui, dans le cas du magnésium exigerait un champ électrique d'intensité $H \approx 8 \times 10^5$ V/cm.

CONCLUSIONS

Nous avons pris en considération l'effet que devrait exercer un champ électrique extérieur sur la vitesse d'oxydation du magnésium. A cette fin, nous avons construit un condensateur à 3 plaques, dont la plaque médiane, en magnésium, forme l'une des armatures, reliée au pôle négatif d'une batterie d'accumulateurs ; les deux autres plaques, réunies entre elles, forment l'autre armature du condensateur, qui est reliée au pôle positif de la batterie. Le diélectrique utilisé était l'oxygène.

En appliquant des champs électriques ayant l'intensité $H_1 = 10$ V/cm, $H' = 18{,}5$ V/cm et $H'' = 48{,}5$ V/cm et en faisant la détermination gravimétrique de la vitesse d'oxydation du magnésium à $T = 510$°C et $P_{O_2} = 1$ atm., nous avons trouvé que dans le domaine d'intensité $H = 10-48{,}5$ V/cm, le champ électrique n'exerce aucun effet sur la vitesse d'oxydation du magnésium. L'oxydation du magnésium dans une atmosphère de O_2 et à la température de 510°C suit une loi cinétique linéaire d'oxydation.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. Cismaru, G. D. Cismaru, 1st International Congress on Metallic Corrosion, London Butterworth, 1961, p. 194.
2. Б. Тиман, Доклады Академии Наук СССР, **112**, 894 (1957).
3. G. Bonifiglioli, E. Coen, R. Malvano, Physic Rev., **101**, 1281 (1956).
4. R. E. Burk, Proc. nat. Acad. Sci., **13**, 719 (1929).
5. Ф. Ф. Волькенштейн, В. Б. Сандомирский, Доклады Академии Наук СССР, **118**, 980 (1958).
6. B. K. Rideal, O. H. Wansbrough-Jones, Proc. Roy. Soc. (London), **123**, 202 (1929).
7. H. H. Uhlig, A. E. Brenner, Acta Metall., **54**, 1385 (1950).

L'examen des courbes de vitesse d'oxydation du magnésium montre que, à la température où l'on a effectué nos expériences, le champ électrique appliqué n'a aucun effet sur cette vitesse. La même remarque a été faite par Uhlig [7], lors de l'oxydation du cuivre à [illegible]°C, et par nous-mêmes [1] lors de l'oxydation du zinc à [illegible]° et [illegible]°C, dans des champs électriques dont l'intensité était très voisine des valeurs inscrites au tableau ci-dessus.

L'oxydation du magnésium aux températures élevées suit une loi linéaire; par conséquent, le phénomène de diffusion — qui pourrait, dans le cas des petits effets, entraver les observations — ne se produit plus. La modification de la densité des charges électriques à la surface du corps solide, due à ces champs électriques, ne suffit donc pas pour produire la modification de la vitesse de réaction, dans le cas de l'oxydation des métaux. Il faut probablement, en outre, faciliter le travail d'extraction des électrons, ce qui, dans le cas du magnésium, exigerait un champ électrique d'intensité [illegible] V/cm.

CONCLUSIONS

Nous avons pris en considération l'effet que devrait exercer un champ électrique extérieur sur la vitesse d'oxydation du magnésium. À cette fin, nous avons soumis un échantillon [illegible] plaques dont la plaque médiane, en magnésium, [illegible] l'une des armatures d'une batterie de condensateurs; les deux autres plaques, placées entre elles, formant l'autre armature du condensateur, qui est reliée au pôle positif de la batterie. Le diélectrique [illegible] était l'oxygène.

En appliquant des champs électriques ayant l'intensité $H_1 = 10$ V/cm, $H = 1[illegible]$ V/cm et $H'' = 18{,}6$ V/cm et en faisant la détermination gravimétrique de la vitesse d'oxydation du magnésium à [illegible] et $P_{O_2} = 1$ atm, nous avons trouvé que dans le domaine d'intensité $H = 10 - 18{,}6$ V/cm, le champ électrique n'a aucun effet sur la vitesse d'oxydation du magnésium. L'oxydation du magnésium dans une atmosphère de O_2 et à la température de [illegible] suit une loi linéaire d'oxydation.

BIBLIOGRAPHIE

1. [illegible] Proc. [illegible] International Congress on Metallic Corrosion, London, Butterworth, [illegible], p. 194.
2. [illegible]
3. [illegible]
4. [illegible]
5. [illegible]
6. [illegible]
7. [illegible]

FARBSTOFFSYNTHESEN IN DER 1,4-BENZOCHINONREIHE

IV. ÜBER DIE ARYLAMINIERUNG DES CHLORANILS MIT 2,5-AMINONAPHTHOL-7-SULFONSÄURE, SOWIE ÜBER SICH DAVON ABLEITENDE DIOXAZIN- UND DITHIAZINFARBSTOFFE UND DEREN AZODERIVATE

ZUSAMMENFASSENDE MITTEILUNG

VON

J. REICHEL und A. BALINT

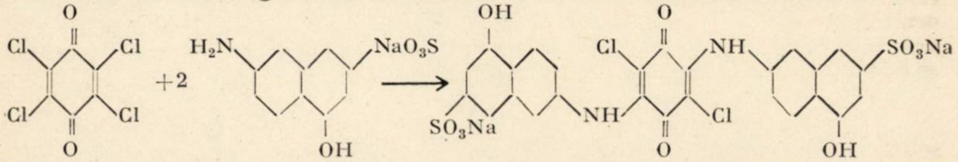
Die bemerkenswerte Reaktionsfreudigkeit des Chloranils in den Positionen 2,5 mit aromatischen Aminen ist bekannt [1]. Zahlreiche Derivate finden praktische Verwendung, z. B. [2] als Küpenfarbstoffe oder, nach ringschließenden Kondensationsreaktionen, als wertvolle Dioxazin- und Dithiazinfarbstoffe.

Die Umsetzung des Chloranils mit Aminonaphtholsulfonsäuren interessierte uns besonders da wir erwarteten, (a) daß die Anwesenheit von Sulfongruppen in den arylaminierten Derivaten, in von vornherein bekannten Positionen, zu einer besseren Wasserlöslichkeit derselben führen würde, möglicherweise mit vorteilhaften Folgen; (b) daß die Anwesenheit von Hydroxylgruppen in günstigen Positionen des Arylaminrestes zu Kupplungsreaktionen mit diazotierten aromatischen Aminen Gelegenheit bieten würde; und schließlich, (c) daß durch verschiedene Ringschlußkondensationen der arylaminierten Verbindungen sich Dioxazin- und Dithiazinderivate ergeben würden, mit Sulfon- und Hydroxylgruppen in vorteilhaften und sichergestellten Positionen des Arylaminrestes, ebenfalls mit interessanten färberischen Möglichkeiten.

In dieser Veröffentlichung teilen wir die Ergebnisse unserer Arbeiten [3] mit, die von der Umsetzung des Chloranils mit der 2,5-Aminonaphthol-7-sulfonsäure (I-Säure) ihren Anfang nahmen.

Die Umsetzung des Chloranils mit der I-Säure

Diese Reaktion erfolgte leicht durch Erwärmen der Reaktionsteilnehmer unter Zusatz von Natriumacetat in einem wässrigen Äthanol-Acetongemisch auf dem Rückfluß. Nach vollendeter Umsetzung und nach dem Entfernen der organischen Solventien, ließ sich die gebildete diarylaminierte Verbindung durch Aussalzen aus dem Gemisch abscheiden.



(I)

Das Präparat stellte ein hellbraunes Kristallpulver mit metallischen Reflexen dar, dessen Reinheit papierchromatographisch und durch Elementaranalyse kontrolliert wurde. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und in carbonat-alkalischen Lösungen, mit braungelben Nuancen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett gefärbt. Durch Erwärmen der Substanz mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure, unter Zusatz von etwas Kupfersulfat, erscheint eine intensive Blaufärbung.

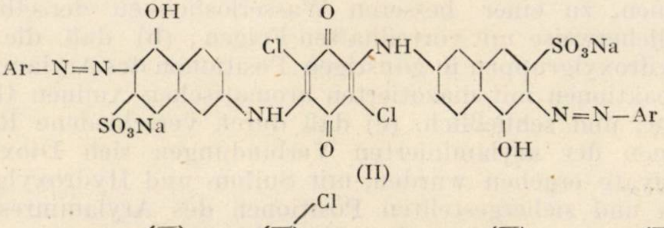
Zur Analyse wurde die Substanz aus Äthanol umkristallisiert. Es ergaben sich S = 9.61 % und N = 4.04 %, gegenüber den berechneten Werten für $C_{26}H_{14}O_{10}N_2S_2Cl_2Na_2$ (I), S = 9.23 % und N = 4.03 %.

Die Verbindung färbt Baumwolle, aus carbonat-alkalischer Flotte (1 : 20) bei Temperaturen bis zu 40—50°, in olivbrauner Nuance (C.I. Nr. 30). Die Färbung (1—2 %) widersteht kaltem Wasser, ist aber ziemlich unecht gegen heißes Seifen. Wolle wird ebenfalls angefärbt, jedoch unecht gegen alkalische Nachbehandlung.

Azokupplung der Diarylaminoverbindung (I)

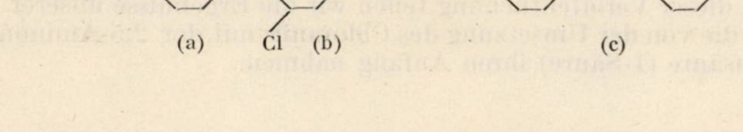
Die Kupplung der diarylaminierten Verbindung (I) mit einigen diazotierten aromatischen Aminen wurde sowohl in Substanz mit nachfolgender Isolierung der gebildeten Azofarbstoffe (II), als auch durch Entwicklung auf entsprechend vorbehandelter Baumwolle, durchgeführt.

Die Reaktionen verliefen leicht in carbonat-alkalischen Lösungen mit Pyridinzusatz.



(II)

(II)



Die Disazoverbindungen (IIa) und (IIb) stellen rote und (IIc) einen blauen Farbstoff dar. Sie sind löslich in Wasser und in carbonat-alkalischen Lösungen.

Die Farbstoffe wurden meist durch Aussalzen abgeschieden und durch wiederholtes Auflösen und Aussalzen gereinigt. In einigen Fällen konnten farbige Verunreinigungen auch mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln entfernt werden. Die präparativen und Reinigungsetappen wurden papierchromatographisch [4] verfolgt. Die analytischen Daten entsprechen den Erwartungen. Es wurden gefunden : S = 6.21 %, N = 8.02 % und Cl = 19.60 %, gegenüber den berechneten Werten für die Verbindung (IIb) $C_{36}H_{16}O_4N_6Cl_6S_2Na_2$: S = 6.17 %, N = = 8.08 % und Cl = 20.47 %.

Die Farbstoffe wurden sowohl auf Baumwolle aus carbonat-alkalischer Flotte unter Salzzusatz (NaCl), als auch auf Wolle aus schwach essigsauren Lösungen, in allen Fällen bei einem Flottenverhältnis von

Tabelle 1

Nr.	Entwickler (diazotiert)	Farbe	gegen kaltes Wasser	gegen heißes Seifen
—	Farbstoff (I)	olivbraun (C.I.30)	gut	schwach
1	Anilin	ziegelrot		
2	4-Nitranilin	rotblau	gut	schwach
3	4-Chloranilin	ziegelrot		
4	4-Toluidin	weichselrot	gut	mäßig
5	4-Chlor-2-aminotoluol	weichselrot	gut	mäßig
6	4-Chlor-2-nitranilin	rotbraun		
7	2,5-Dichloranilin	rotblau	gut	mäßig
8	5-Amino-salicylsäure	violett		
9	4-Methoxy-4′-amino-diphenylamin	violettblau	sehr gut	mäßig
10	4′-Aminophenyl-5-azosalicylsäure	violett	gut	mäßig
11	1′-Naphthylamin-5-azosalicylsäure	violett		
12	Benzidin $\overset{\nearrow\cdots}{\rightarrow}$ Resorzin	braunviolett	gut	mäßig
13	Benzidin $\overset{\nearrow\cdots}{\rightarrow}$ R-Säure	rotviolett	gut	mäßig
14	Benzidin $\overset{\nearrow\cdots}{\rightarrow}$ Chromotropsäure	violett	gut	gut
15	Benzidin $\overset{\nearrow\cdots}{\rightarrow}$ H-Säure	blauviolett	gut	schwach

1 : 20—1 : 30, zu 4%igen Färbungen angewendet. Die Nuancen der Färbungen auf Baumwolle und Wolle stimmen gut überein. Die Farbstoffe (IIa) und (IIb) ergeben rotblaue (C. I. Nr. 9), der Farbstoff (IIc) violettblaue (C. I. Nr. 37), volle und lebhafte Nuancen [5]. Die Echtheitsbestimmungen*) [6] ergaben auffallend gute Werte für die Färbungen auf Wolle, sowohl betreffend die Lichtechtheit (IIa—3, IIb — 4/5, IIc — 4), als auch die Naßechtheit (4, in allen Fällen bei 60°).

Die Entwicklung der Disazofarbstoffe (II) auf mit der Verbindung (I) vorbehandelter Baumwolle ergab ebenfalls gute Resultate. Die als Entwickler benutzten diazotierten aromatischen Amine und die erhaltenen färberischen Nuancen werden in der Tabelle 1 angeführt.

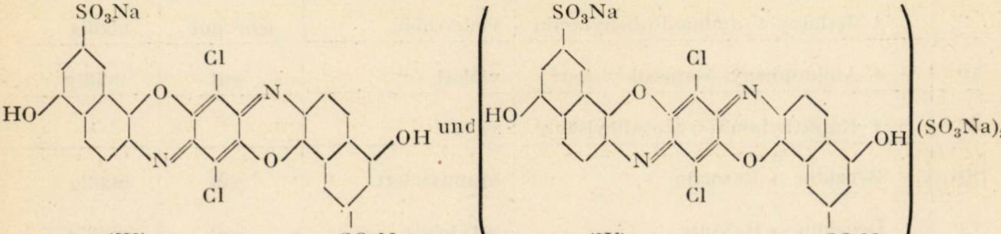
Die Vorbehandlung der Baumwolle mit der Verbindung (I) erfolgte aus carbonat-alkalischer Flotte (1 : 20) bei Temperaturen bis zu 40—50°, zu 1.2 % igen Färbungen. Die Entwicklung mit den Lösungen der diazotierten Amine wurde bei 10—18° durchgeführt und die Kupplung erfolgte in allen Fällen sofort. Die Papierchromatogramme zeigten dieselben Nuancen wie auf Baumwolle.

Demgegenüber ergaben sich auf diese Weise auf Wolle nur verwaschene und uneinheitliche Färbungen, hauptsächlich weil die Verbindung (I) auf dieser Faser nicht genügend echt haftet, selbst gegen die milden pH-Bedingungen der Entwicklungsbäder.

Oxydative Ringschliessung der Diarylaminoverbindung (I)

In der Literatur werden zahlreiche Fälle von oxydativen Ringschlußkondensationen an 2,5-diarylaminierten Chloranilderivaten beschrieben [2], [7], die unter Bildung von blauen Dioxazinverbindungen verlaufen. Einige dieser Produkte stellen, nach Sulfonierung, wertvolle substantive Farbstoffe dar. Bei der nachträglichen Sulfonierung ist jedoch die Stellung der Sulfongruppen in den aromatischen Resten keineswegs sichergestellt und selbst der Sulfonierungsgrad ist häufig uneinheitlich.

Die oxydative Ringschlußkondensation des mit der I-Säure diarylaminierten Chloranils (I) konnte nach verschiedenen Varianten durchgeführt werden. Je nach dem angewandten Kondensationsmittel bildeten sich die disulfonierte (III), sowie die tetrasulfonierte (IV) Dioxazinverbindung :



(III) (IV)

---

*) Wir danken dem Coloristischen Zentrallaboratorium in Bukarest und seinem wissenschaftlichen Leiter Ing. C. Călin, für die Überprüfung dieser Bestimmungen (entsprechend dem Referat Nr. 4558 vom 24. 03. 1959).

Nach Erhitzen mit Benzoylchlorid [8] in Nitrobenzol auf dem Rückfluß, 5 Stunden bei vollem Feuchtigkeitsausschluß, schied sich beim Erkalten die Dioxazinverbindung (II) mit guter Ausbeute ab, die sich verhältnismäßig leicht bis zur papierchromatographischen [4] und analytischen Reinheit verarbeiten ließ.

Die Reinigung des Rohpräparats erfolgte durch aufeinanderfolgendes Waschen mit Äthylacetat , Äthanol und Äther-Äthanol-Mischung, dann Auflösen in carbonat-alkalischer Lösung bei 70—80°, Aussalzen (mit NaCl), Filtrieren und Waschen mit Salzwasser. Die Ausbeute an gereinigter Substanz betrug über 75%. Zur Analyse wurde die Verbindung in das Bariumsalz, durch Fällen mit $BaCl_2$ aus wässriger Lösung, umgewandelt. Es ergaben sich: S = 8.09 und 8.20%, N = 3.44 und 3.22%, Cl = 9.27 und 9.27%, gegenüber den berechneten Werten von S = 8.20%, N = 3.58%, Cl = 9.06% für die Verbindung: $C_{26}H_{10}O_{10}N_2S_2Cl_2Ba$ (III — Bariumsalz).

Das Produkt welches sich nach 4-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur mit konz. Schwefelsäure und Mangandioxyd [9] bildete, verhielt sich im allgemeinen, sowie papierchromatographisch und analytisch, dem obigen vollkommen ähnlich.

Nach der Reaktion wurde das Gemisch in viel Eiswasser suspendiert, filtriert und der Niederschlag 3 — 4 mal mit Salzwasser aufgenommen. Zur Analyse wurde die Verbindung in das Bariumsalz übergeführt. Die Schwefelbestimmung ergab S = 8.30 und 8.18%.

Die disulfonierte Dioxazinverbindung (III) stellt ein blauschwarzes Pulver dar und bildet eine violettblaue wässrige Lösung, die auf Sodazusatz und bei leichtem Erwärmen eine rötlichblaue Farbe annimmt. Die Verbindung ist ein substantiver Farbstoff und färbt Baumwolle, aus carbonat-alkalischer Flotte, in einer lebhaften rötlich tiefblauen Nuance = = C.I. Nr. 38 an [5].

Ohne Sodazusatz zur Färbeflotte war die Nuance auf Baumwolle violettblau = C.I. Nr. 13 [5]. Der durch Ringschluß mit H_2SO_4 erhaltene Farbstoff ergab auf derselben Faser eine mehr violettgraue Färbung = C.I. Nr. 45 [5].

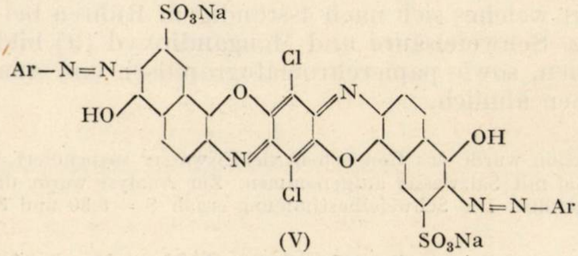
Durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und von Chlor sulfonsäure auf die diarylaminierte Verbindung (I) bildete sich, nach 3stündigem Rühren auf dem siedenden Wasserbad, die tetrasulfonierte Dioxazinverbindung (IV). Hier fand also eine zusätzliche Disulfonierung statt. Nach dem Aussalzen und Reinigen der Produkte, durch wiederholtes Auflösen und Aussalzen, erwiesen sich die nach den beiden Varianten gewonnenen Präparate als chromatographisch, analytisch und färberisch identisch.

Die Stärke der rauchenden Schwefelsäure war verschieden. Mit 25 — 26%igem Oleum ergaben sich sehr gute Resultate. Die angewandte Menge war 3.3 Teile auf 1 Teil organische Substanz. Die Chlorsulfonsäure wurde über das H_2SO_4-Monohydrat-Medium gegeben. Zur Analyse wurde die Verbindung in das schwerlösliche Bariumsalz übergeführt. Die Schwefelbestimmungen ergaben S = 12.05 und 11.86% (für das mit Oleum erhaltene Präparat) und S = 11.90 und 12.15% (für das mit Chlorsulfonsäure erhaltene Präparat); gegenüber dem berechneten Wert von S = 11.90% für $C_{26}H_8O_{16}N_2S_4Cl_2Ba$ (IV — Bariumsalz).

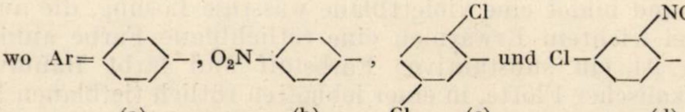
Die tetrasulfonierte Dioxazinverbindung (IV) stellt ein schwarzviolettes und wasserlösliches Pulver dar. Aus carbonat-alkalischer Flotte wird Baumwolle direkt angefärbt. Die 2 %igen Färbungen sind violettblau = C.I. Nr. 37 [5].

Azokupplung der Dioxazinverbindungen (III) und (IV)

Die Kupplung der disulfonierten Dioxazinverbindung (III) mit einigen diazotierten aromatischen Aminen wurde sowohl in Substanz mit nachfolgender Isolierung der gebildeten blauen Azofarbstoffe (V), als auch durch Entwicklung auf der vorgefärbten Baumwolle durchgeführt:



(V)



(a) (b) (c) (d)

Durch Entwicklung auf der Faser ergaben sich folgende 2.5 % igen, lebhaften und echten Färbungen [5]: (Vb) — grünlich dunkelblau C.I. Nr. 39; (Vc) — dunkelblau C.I. Nr. 28 und (Vd) — rötlich dunkelblau C.I. Nr. 38.

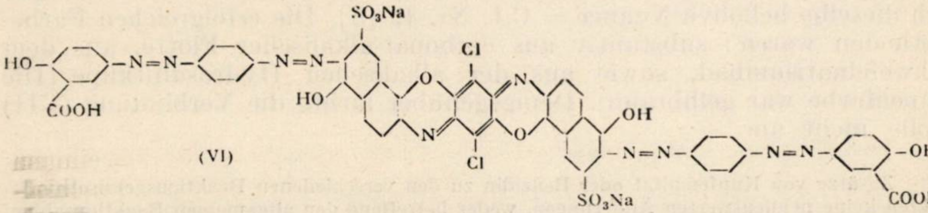
Der Farbstoff (Va) wurde in carbonat-alkalischer Lösung mit Pyridinzusatz bei 0—5° hergestellt, durch Aussalzen (mit 5 % NaCl) abgeschieden und durch wiederholtes Auflösen und Aussalzen gereinigt. Das blaue Pulver ist in Wasser mit schöner blauer Farbe löslich.

Die papierchromatographische [4] und analytische Reinheit des Präparats war zufriedenstellend. Zur Analyse wurde die Verbindung, durch Fällen mit $BaCl_2$ aus wässriger Lösung, in das Bariumsalz übergeführt. Die Stickstoffbestimmung ergab N = 8.12 und 8.02 %, gegenüber dem berechneten Wert von N = 8.48 % für die Verbindung $C_{38}H_{18}O_{10}N_6S_2Cl_2Ba$ (Va — Bariumsalz).

Dieser Farbstoff ergab aus carbonat-alkalischer Flotte schöne und echte blaugrüne = C.I. Nr. 15 [5] Färbungen (2 %ig) auf Baumwolle.

Die Entwicklung der mit dem Farbstoff (IV) 2 %ig grundierten Baumwolle mit diazotierter 4′-Aminophenyl-5-azosalicylsäure führte zur Bildung

der entsprechenden tetrasulfonierten Dioxazin-tetradisazo (VI)-Färbung, mit der Nuance dunkelblaugrün = C. I. Nr. 39 [5]:



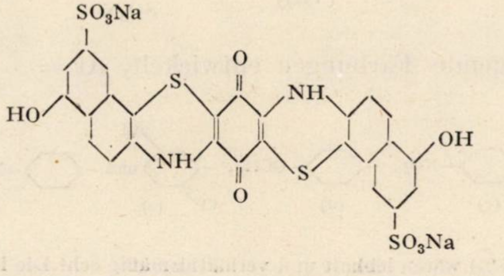
(VI)

Die nachträgliche Chromierung dieser Färbung bewirkte ein leichtes Grauverschieben der Nuance.

Sulfurierende Ringschliessung der Diarylaminoverbindung (I)

In der Literatur werden einige wichtige Fälle von sulfurierenden Ringschlußkondensationen an 2,5-diarylaminierten Derivaten des 1,4-Benzochinons beschrieben [10], die unter Bildung von Thiazinverbindungen verlaufen.

An der Diarylaminoverbindung (I) konnte die sulfurierende Ringschlußkondensation nach verschiedenen Varianten durchgeführt werden: durch Erwärmen mit wässrigem Schwefelnatrium, durch Schmelzen mit Natriumdisulfid, oder auch mit Natriumpolysulfid. Die Reaktion verlief am besten durch Erhitzen mit wässrig-ammoniakalischem Natriumdisulfid einige Stunden auf dem Rückfluß. Nach Aussalzen und wiederholtem Wiederauflösen und Aussalzen bis zur papierchromatographischen Reinheit [4] des Präparats, ergab sich die disulfonierte Dithiazinverbindung (VII):



(VII)

Zur Analyse wurden die Substanzen, durch Fällen mit verdünnter H_2SO_4 aus wässriger Lösung, in die freie Disulfonsäure übergeführt. Die analytischen Ergebnisse waren: S = 19.88 %, N = 4.10 und 4.57 %; gegenüber den berechneten Werten von S = 19.95 % und N = 4.36 % für die Verbindung $C_{26}H_{14}O_{10}N_2S_4$ (VII — freie Disulfonsäure). Das Präparat enthielt kein Halogen.

Die Verbindung (VII — das Dinatriumsalz) bildet ein dunkelgrünes Kristallpulver. Die ebenfalls dunkelgrün gefärbte wässrige Lösung wird

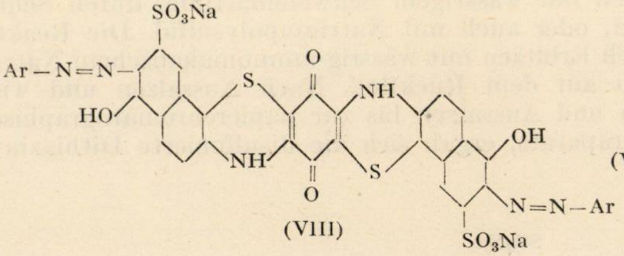
auf Alkalizusatz glänzend smaragdgrün, während beim Ansäuern der Lösung ein grünoliver Niederschlag entsteht.

Im Einklang mit der Formulierung (VII) läßt sich dieser Farbstoff nach verschiedenen Methoden auf Baumwolle färben. In allen Fällen ergab sich dieselbe hellolive Nuance = C.I. Nr. 42 [5]. Die erfolgreichen Färbemethoden waren: substantiv aus carbonat-alkalischer Flotte, aus dem Schwefelnatriumbad, sowie aus der alkalischen Hydrosulfitküpe (Die Küpenfarbe war gelbbraun). Demgegenüber färbte die Verbindung (VII) Wolle nicht an.

Zusätze von Kupfersulfat oder Benzidin zu den verschiedenen Reaktionsgemischen bewirkten keine nennenswerten Änderungen, weder betreffend den allgemeinen Reaktionsablauf oder die Ausbeuten und Reinheit der Präparate, noch die Anwendbarkeit der 3 Färbemethoden und die färberischen Nuancen.

Azokupplung der Dithiazinverbindung (VII)

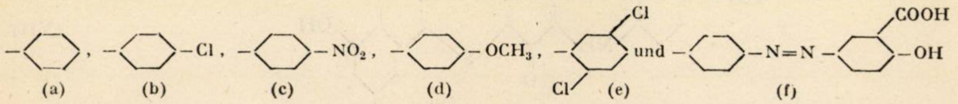
Die Kupplung der Dithiazinverbindung (VII) wurde durch Entwicklung auf der vorgefärbten Baumwolle durchgeführt. Die gebildeten disulfonierten Dithiazindisazo-Färbungen (VIII) besitzen vorwiegend bordeaux Nuancen.



(VIII)

(VIII)

Es wurden folgende Färbungen entwickelt, Ar =

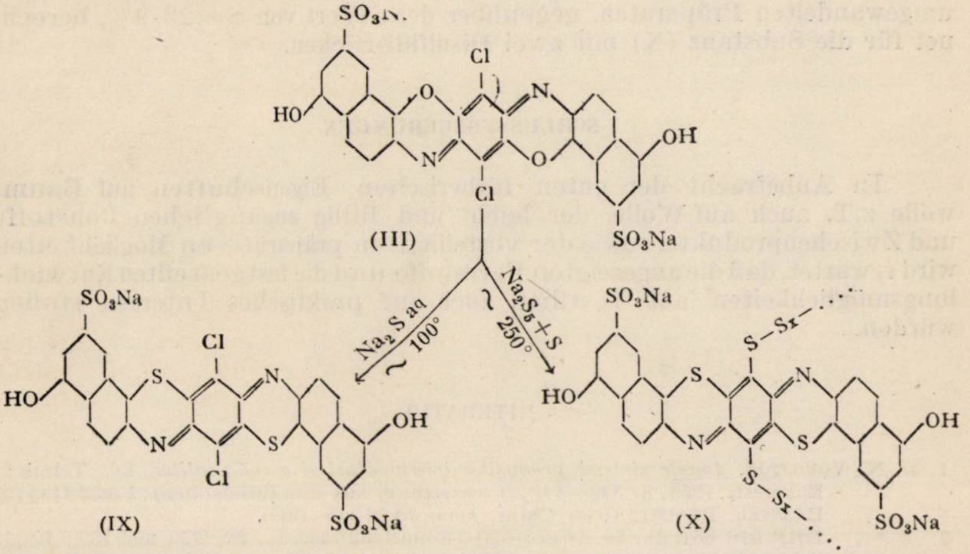


Alle Färbungen (2.5%) waren lebhaft und verhältnismäßig echt. Die Färbungen (VIIIa), (VIIIb), (VIIIc) und (VIIIe) sind bordeaux = C.I. Nr. 34; (VIIId) ist rotbordeaux = C.I. Nr. 33, und (VIIIf) ist rotbraun = C.I. Nr. 32 [5].

Sulfurierung der Dioxazinverbindung (III)

Die Sulfurierung der Dioxazinverbindung (III), wurde durchgeführt [11], sowohl unter milden Bedingungen durch Erwärmen auf dem Rück-

fluß mit wässrigem Schwefelnatrium, als auch energischer durch Schmelzen bei Temperaturen bis zu 250° mit einem bedeutenden Überschuß an Natriumpolysulfid :



Die sulfurierten Produkte wurden aus ihren wässrigen Lösungen z.T. durch Ansäuern und Aussalzen mit NaCl (IX), z.T. durch Aussalzen unter Luftzufuhr (X) abgeschieden. Sie wurden durch wiederholtes Auflösen in Wasser unter $NaHCO_3$-Zusatz und Fällen wie vorher gereinigt. Im Falle der Verbindung (X) wurden Schwefelreste noch mit CS_2 oder $CHCl_3$ herausgelöst.

Zusätze von $CuSO_4$ (5 %), oder Benzidin (25 %) zu den Schwefelschmelzen, ergaben keine Änderungen.

Die Dithiazinverbindung (IX) ist in Wasser und in wässrigen Alkalien mit grüner Farbe löslich. Mit alkalischem Natriumdithionit bildete sich eine gelbbraune Lösung.

Zur Analyse wurde die Verbindung in das Bariumsalz übergeführt. Die Schwefelbestimmung ergab S = 16.02 %, gegenüber dem berechneten Wert von S = 15.74 % für $C_{26}H_{10}O_8N_2Cl_2S_4Ba$ (IX — Bariumsalz). In den zersetzten Proben wurde die Anwesenheit von Halogen nachgewiesen.

Die Färbung auf Baumwolle ist dunkelgrün = C.I. Nr. 41 [5]. Nach der Entwicklung mit diazotiertem 2-Nitro-4-chloranilin, sowie mit der diazotierten 4'-Aminophenyl-5-azosalicylsäure, ergeben sich rote und rotbraune Nuancen = C.I. Nr. 33 und 32 [5].

Wolle wird dagegen nicht angefärbt. Das papierchromatographische Verhalten [4] des Farbstoffs ähnelt dem der Verbindung (VII).

Das unter energischeren Bedingungen erhaltene Produkt (X) stellt einen charakteristischen Schwefelfarbstoff dar und enthält kein Halogen. Der Schwefelgehalt schwankt zwischen 25—30% in den in das Bariumsalz umgewandelten Präparaten, gegenüber dem Wert von S=23·9%, berechnet für die Substanz (X) mit zwei Disulfidbrücken.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

In Anbetracht der guten färberischen Eigenschaften auf Baumwolle z.T. auch auf Wolle, der leicht und billig zugänglichen Rohstoffe und Zwischenprodukte, sowie der vorteilhaften präparativen Möglichkeiten wird erwartet, daß die angezeigten Farbstoffe und die festgestellten Entwicklungsmöglichkeiten auf Textilien auch auf praktisches Interesse stoßen würden.

LITERATUR

1. N. N. VOROJȚOV, *Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților*. Ed. Tehnică, Bukarest, 1954, S. 339—340, (Übersetzung aus dem Russischen); FIERZ-DAVID, BRASSEL, PROBST, Helv. Chim. Acta, *22*, 1348 (1939).
2. * * * DRP 616 661, F., **20**, 1042; 620 346 und 626 490, F., **22**, 754 und 757; Engl. Pat. 448 182 und 452 033, C., **1936**, II, 3204 und 4769; 457 555, C., **1937**, I, 5056; USA Pat. 2 134 505, C.A., **33**, 1512 und 2 278 260 (1939), C.A., **36**, 5026 (1942); FIAT Final Reports, **2**, *1313*, 198, (1948), K. THIESS, in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. IV. Bd., III. Aufl., Urban-Schwarzenberg, München, **1956**, S. 264—271.
3. J. REICHEL, A. BALINT, Studii și cercetări de științe chimice, Acad. R.P.R., Baza Timișoara, **7**, *3—4*, 255, 263 (1960); **8**, *1—2*, 17 (1961).
4. G. DITTMAR, in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. VII. Bd., III. Aufl., Urban-Schwarzenberg, München, 1956, S. 211; A. GRÜNE, Chimia (Schweiz), **1957**, *7—8*, 173—256.
5. * * * COLOUR INDEX, II. Aufl., Bradford, 1958. Hue indication chart.
6. * * * STAS, Nr. 1806—50.
7. * * * ENGL. PAT. 781 384, C., **1958**, 14 457 und DRP 253 091, C., **1912**, II, 1996, 255 642, C., **1 913**, P., 480, DRP 255 642, F., **11**, 254, DRP 257 834 F., **11**, 256.
8. * * * FRANZ. PAT. 756 504; ENGL. PAT. 420 683 und DRP 607 768, F., **21**, 798.
9. * * * DRP 517 194, C., **1929**, II, 2380; Engl. Pat. 367 389, C., **1932**, II, 3311 und 447 899, C., **1936**, II, 2234.
10. N. N. VOROJȚOV, *Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților*. Ed. Tehnică, Bukarest, 1954, S. 580—581 (Übersetzung aus dem Russischen); K. THIESS, in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. IV. Bd., III. Aufl., Urban-Schwarzenberg, München, 1956, S. 266—271; DRP 265 195 (1912), F., **11**, 257.
11. * * * DRP 717 074, C., **1942**, I., 2825.

ПРЕВРАЩЕНИЕ β-КАРОТИНА В ИЗОКРИПТОКСАНТИН И ИЗОЗЕАКСАНТИН, ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕТРАУКСУСНОКИСЛОГО СВИНЦА

К. БОДЯ и М. ФЛОРЕСКУ

Для исследования механизма превращения углеводородных каротиноидов типа β-каротина в окисленные каротиноиды чрезвычайно важно знать способ образования изокриптоксантина и изозеаксантина, являющихся изомерами криптоксантина и зеаксантина с гидроксильными группами положения 4 и 4'. В предыдущей работе [1] нами было показано, что при окислении β-каротина гидроперекисью тетралина в хлороформном растворе вводятся гидроксильные группы в положения 4 и 4'. Выход изозеаксантина мал, а изокриптоксантин получается в очень небольших количествах, как следствие того, что изоксантофилы с гидроксильной группой положения α по отношению к системе сопряженных двойных связей являются чрезвычайно реактивными соединениями, легко подвергающимися в дальнейшем превращениям. В данных экспериментальных условиях пероксидный кислород окислителя частично окисляет раннее образованные гидроксильные группы в кетоновые группы, а кислая среда, вызванная гидропероксидной группой окислителя вызывает превращение 4, 4'-гидроксиловых производных в дегидро-β- каротины путем выделения воды. С биохимической точки зрения важно то, что прямое введение гидроксильных групп в положения 4 и 4' и окисление их до кетоновых групп под действием перокислого кислорода объясняет образование в природе кетокаротиноидов, как, например, эхиненона и кантаксантина.

Получение изоксантофилов с лучшими выходами путем прямого введения гидроксильных групп в положение 4 и соответственно 4' расширило бы общие возможности превращения углеводородных каротиноидов в окисленные каротиноиды, в особенности в случае изокриптоксантина. Тогда как изозеаксантин получается с хорошим выходом при обработке β-каротина бромсукцинимидом в хлороформном растворе, содержащем уксусную кислоту [2], для получения изокриптоксантина из β-каротина до сих пор известен лишь один кос-

венный метод, заключающийся в превращении β-каротина в ретродегидро-β-каротине и гидролизе синего комплексного соединения, которое последний дает с трехфтористым бором [3].

Вышеизложенные соображения побудили нас изучить действие тетрауксуснокислого свинца $Pb(OAc)_4$ на β-каротин, ввиду того, что как известно, этот реактив позволяет введение ацетиловой группы в метилен смежный с двойной связью. Ввиду того, что под действием тетрауксуснокислого свинца проходит также и присоединение ацетиловых групп к двойной связи, нами вначале были установлены экспериментальные условия, при которых с возможно лучшим выходом можно присоединять ацетиловую группу к углероду, находящемуся в положении 4 и 4' в β-каротине, без воздействия на двойные связи.

Попытки выполнить реакцию в различных органических растворителях привели нас к заключению, что наиболее подходящими из них являются петролейный эфир и очищенный хлороформ. В петролейном эфире, как β-каротин, так и тетрауксуснокислый свинец мало растворимы, так что предварительными опытами следовало установить наиболее подходящее отношение между растворителем и реагирующими веществами. Используя суспензию свежеизготовленного тетрауксуснокислого свинца в насыщенном растворе β-каротина в петролейном эфире, молярное отношение $Pb(OAc)_4$: β-каротин равнялась 4 : 1; опыты установили, что после 4 дней хранения смеси при комнатной температуре примерно 30% каротина осталось непревращенным, 30% превратилось в бесцветные продукты, благодаря действию, оказываемому тетрауксуснокислым свинцом на двойные связи, а остальное состоит из окрашенных продуктов, главными среди которых являются уксусный эфир изокриптоксантина, ретродегидро-β-каротин и желтый неидентифицированный продукт. Уксусный эфир изозеаксантина получается при данных условиях лишь в очень небольшом количестве. Путем увеличения продолжительности реакции или изменения отношения реагирующих веществ, выход уксуснокислого изокриптоксантина уменьшается за счет образования безцветных продуктов.

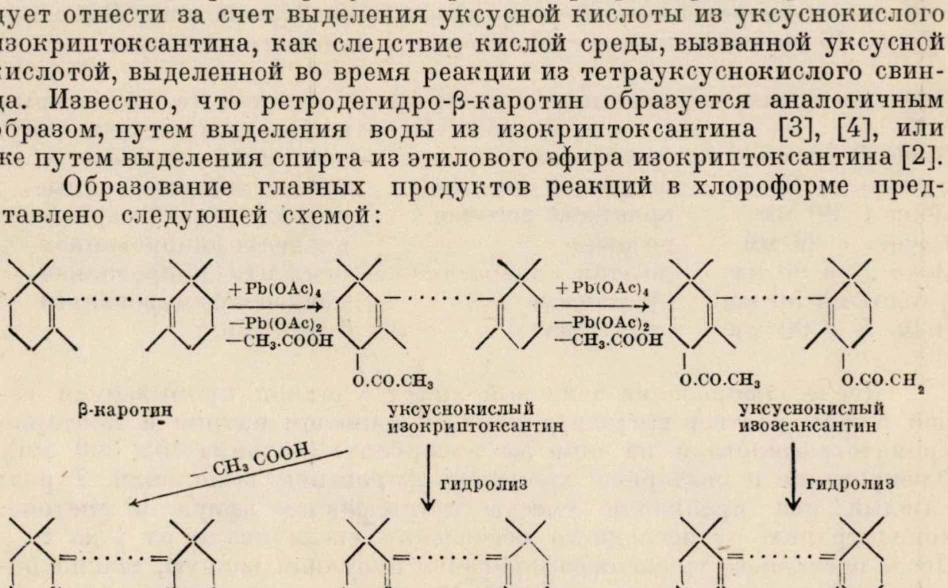
Продукты реакции омыляли, а затем разделяли на хроматографической колонке, состоящей из окиси магния и песка. Получались три главных зоны, соответствующих изокриптоксантину ретродегидро-β-каротину и желтому неидентифицированному продукту. После элюирования, изокриптоксантин и ретродегидро-β-каротин очищали путем повторных хроматографирований. Изокриптоксантин идентифицировали по положению занимаемому в колонке, распределению между метанолом и петролейным эфиром, по максимуму поглощения, точке плавления кристаллов и реакции удаления воды в подкисленном хлороформе, что приводит к превращению ее в ретродегидро-β-каротин. Идентификация ретродегидро-β-каротина производилась теми же методами; вместо точки плавления выполнялось хроматографирование на колонке в смеси с ретродегидро-β-каротином, полученным иным путем.

Если реакцию между тетрауксуснокислым свинцом и β-каротином проводить в хлороформе, среди главных окрашенных продуктов получается уксусный эфир изозеаксантина, вместе с уксуснокислым изокриптоксантином и ретродегидро-β-каротином. Ввиду того, что как β-каротин, так и тетрауксуснокислый свинец легко растворимы в хлороформе, реакция проходит с гораздо большей скоростью, чем в петролейном эфире. Для достижения наилучших выходов эфиров изокриптоксантина и изозеаксантина, реакцию следует прекратить через 10—20 мин. Последнее достигается разбавлением хлороформного раствора большим количеством петролейного эфира, выделяющего из раствора тетрауксуснокислый свинец. Молярное отношение $Pb(OAc)_4$: каротин, равнялось 2 : 1.

Ввиду того, что выяснилось, что вторичные безцветные продукты затрудняют хроматографическое разделение окрашенных продуктов реакции, раствор сначала хроматографировали на колонке, состоящей из окиси магния и песка, а затем эту колонку промывали петролейным эфиром. Окрашенные зоны, которые элюировали вместе, подвергали омылению и затем повторно хроматографировали на том же адсорбенте. Было получено 4 главных зоны, состоящих из изокриптоксантина, изозеаксантина, ретродегидро-β-каротина и желтого неидентифицированного пигмента. Изозеаксантин идентифицировали методами, указанными при идентифицировании изокриптоксантина и ретродегидро-β-каротина.

Наличие среди продуктов реакции ретрогидро-β-каротина следует отнести за счет выделения уксусной кислоты из уксуснокислого изокриптоксантина, как следствие кислой среды, вызванной уксусной кислотой, выделенной во время реакции из тетрауксуснокислого свинца. Известно, что ретродегидро-β-каротин образуется аналогичным образом, путем выделения воды из изокриптоксантина [3], [4], или же путем выделения спирта из этилового эфира изокриптоксантина [2].

Образование главных продуктов реакций в хлороформе представлено следующей схемой:



Выходы, с которыми получаются в данной реакции пигменты, после гидролиза и очистки, равны примерно 7,5% изокриптоксантина, 7,5% изозеаксантина, 12,5% ретродегидро-β-каротина и 10% непрореагировавшего каротина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. *Окисление β-каротина тетрауксуснокислым свинцом в растворе петролейного эфира.* 1г кристаллического, синтетического β-каротина (Флука, Ст. Галлен) растворяют порциями по 0,1 г каждую в 1000 мл петролейного эфира (т. кип. максимум 60°С). В каждую из 10 полученных проб вводили 0,328 г $Pb(OAc)_4$, свежеизготовленного и мелкораздробленного. Пробы сохраняли в течение 4 дней при комнатной температуре, в темноте. Затем растворы декантировали, соединяли и омыляли на холоду в течение 12 часов, равным объемом 5%-ного спиртового раствора КОН. После омыления, КОН удаляли промыванием водой. При последних промывках, выпадал ряд пигментов, которые растворяли в бензоле и обрабатывали отдельно.

Раствор пигментов в петролейном эфире высушивали Na_2SO_4 и хроматографировали на колонке (60×500 мм), состоящей из окиси магния и мелкого песка в отношении 1:2 по весу. Проявление выполняли петролейным эфиром, содержащим 2% ацетона. Было получено 16 окрашенных зон, из которых 4 являются главными.

6 зон по 80 мм, окрашенных от желтого до оранжевого, из которых третья сверху, зона *A* соответствует изозеаксантину.

Зона *B* 70 мм	оранжевая	изокриптоксантин
3 зоны по 20 мм	желтые и розовые	неидентифицированные
Зона *C* 80 мм	оранжево-розовая	ретродегидро-β-каротин
1 зона в 20 мм	розовая	неидентифицированная
Зона *D* в 90 мм	желтая канареечная	неидентифицированная
2 зоны по 50 мм	оранжевые	неидентифицированные
Зона *E* в 90 мм	оранжевая	β-каротин

После элюирования этиловый спирт удаляли промыванием водой, а затем раствор высушивали на сернокислом натрии и повторно хроматографировали на том же адсорбенте (колонка 40×300 мм). Элюирование и повторное хроматографирование выполняли 7 раз; каждый раз проявляли смесью петролейного эфира и ацетона, концентрацию от последнего постепенно увеличивали от 1 до 8%. После последнего хроматографирования получили единую, вполне однородную зону, которую элюировали смесью петролейного эфира и этилового эфира в отношении 1 : 1, содержащую несколько капель абсолютного этилового спирта. Концентрированием раствора получали пигмент в кристаллическом виде. Было получено 0,015 г пигмента,

В пробе распределения между метанолом (92%) и петролейным эфиром, пигмент ведет себя эпифазно, а между метанолом 95% и петролейным эфиром — гипофазно. Максимумы поглощения в бензине (т. кип.70—80°С) 482, 452, 424 mμ.т. плав. 161—163°С (в пустом капилляре). При обработке хлороформного раствора пигмента хлороформом, подкисленным HCl констатируется потемнение раствора через 2—3 минуты, а пигмент, который ведет себя гипофазно в смеси, состоящей из метилового спирта (95%) и петролейного эфира, ведет себя теперь эпифазно. Хлороформный раствор разбавляли петролейным эфиром, промывали разбавленным раствором бикарбоната натрия для удаления соляной кислоты, а затем водой до нейтральной реакции. После высушивания на сернокислом натрии, раствор хромотографировали. Была получена главная зона, соответствующая ретродегидро-β-каротину с максимумами поглощения в бензине (т. кип. 70—80°С) 501, 470, 438,5 mμ.

Указанные свойства пигмента зоны *B* доказывают, что он является изокриптоксантином.

Зону *C* элюировали петролейным эфиром, содержащим 1% этилового спирта, который затем удаляли промыванием водой. Раствор высушивали на сернокислом натрии, а затем пигмент очищали путем последовательных пяти хроматографирований на том же адсорбенте (колонка 40×300 мм). Проявление выполняли смесью петролейного эфира с ацетоном, концентрация последнего увеличивалась постепенно от 0,1 до 2%. Пигмент кристаллизировали из смеси этилового эфира с петролейным эфиром, к которому добавляли несколько капель абсолютного этилового спирта. Таким образом было получено 0,02 г пигмента. В литературе указаны весьма различные значения для точки плавления ретродегидро-β-каротина; поэтому для идентификации пигмента, который оказался ретродегидро-β-каротином определяли максимумы поглощения в бензине (т. кип. 70—80°С) 501, 470, 438, 5 mμ и хромотографированием в смеси с ретродегидро-β-каротином, полученным окислением β-каротина гидроперикисью тетралина [1]. В хроматограмме смеси зона оставалась вполне однородной после длительного проявления петролейным эфиром содержащим 4% ацетона.

Пигмент зоны *D* пока не удалось идентифицировать.

Пигмент зоны *E* — непревращенный β-каротин.

Осадок, получающийся при промывке омыленных пигментов, растворяли в бензоле и хроматографировали на той же адсорбирующей смеси (колонка 30×200 мм). При проявлении смесью бензола и этилового эфира, в которой концентрации эфира постепенно увеличивали от 1 до 10%, получалось 9 зон. Четвертая сверху зона, 15 мм, оранжевого цвета, была элюирована бензолом, содержащим 2% метилового спирта; раствор присоединяли к полученному при элюировании в тех же условиях зоны *A* (9 мм), колонки омыленных пигментов, описанной выше. Метиловый спирт удаляли промыванием водой, а затем раствор высушивали на сернокислом натрии. Пигмент очищали посредством семи последовательных хроматографирований; проявление выполняли смесью бензола с этиловым эфиром, в которой концентрацию этилового эфира постепенно увеличивали от 5 до 40%. Ввиду того, что количество пиг-

мента очень мало, он не кристаллизировался; для его идентификации проводились следующие определения:

Максимумы поглощения в этиловом спирте 482, 451, 424 мμ.

Проба с подкисленным хлороформом, выполненная как описано выше в случае изокриптоксантина, привела к образованию ретро-бисдегидро-β-каротина, идентифицированного максимумами поглощения в бензине (т. кип. 70—80°C) 515, 488, 456 мμ.

Растворенный в бензоле пигмент смешивали с бензоловым раствором чистого изозеаксантина, полученного реакцией бромсукцинимида с β-каротином [2], а затем смесь хроматографировали. Зона осталась вполне однородной после продолжительного проявления смесью бензола с этиловым эфиром, в которой концентрацию этилового эфира постепенно увеличивали от 5 до 50%.

2. *Окисление β-каротина тетрауксуснокислым свинцом в хлороформном растворе.* Продажный хлороформ промывали 15 раз водой, высушивали и дистиллировали, собирая фракцию с точкой кипения 61°C.

2 г β-каротина растворяли в 180 мл свежеочищенного хлороформа, к которому добавляли 3,3 г свежеизготовленного и измельченного тетрауксуснокислого свинца. После выдерживания в течение 20 минут при комнатной температуре добавляли 1350 мл петролейного эфира. Раствор немедленно хроматографировали на колонке 80×800 мм, состоящей из окиси магния и песка. Проявление проводили вначале петролейным эфиром, содержащим 1% ацетона, а затем чистым петролейным эфиром. Неразделенные зоны, находящиеся выше зоны непревращенного β-каротина, элюировали бензолом, содержащим 2% метилового спирта, а затем раствор подвергали омылению при 50°C в течение 20 минут, равным объемом 15%-го раствора KOH в метиловом спирте. После омыления к раствору добавляли двойной объем петролейного эфира, удаляли KOH путем промывания водой, высушивали раствор на сернокислом натрии и хромотографировали на том же адсорбенте (колонка 80 × 800 мм). Проявление проводили смесью петролейного эфира с ацетоном, в которой концентрацию ацетона постепенно увеличивали от 1 до 8%. Было получено 12 зон, из которых исключая зону непревращенного β-каротина, четыре зоны являются главными.

1 зона в	50 мм	оранжевая	неидентифицированная
1 зона в	90 мм	оранжевая	изозеаксантин
2 зоны по	80 мм	желтые	неидентифицированные
1 зона в	100 мм	оранжевая	изокриптоксантин
2 зоны по	60 мм	желтые	неидентифицированные
1 зона в	120 мм	оранжево-розовая	ретродегидро-β-каротин
1 зона в	50 мм	розовая	неидентифицированная
1 зона в	150 мм	желтая канареечная	неидентифицированная
1 зона в	20 мм	оранжевая	неидентифицированная
1 зона в	120 мм	оранжевая	β-каротин

Обработка и идентификация пигментов выполнялись по методам, описанным при окислении β-каротина в петролейном эфире. Изозеак-

сантин кристаллизировался из смеси этилового эфира с этиловым спиртом. Было получено в чистом кристаллическом виде 0,15 г изокриптоксантина 0,15 г, изозеаксантина и 0,25 г ретродегидро-β-каротина. Выход неочищенных продуктов гораздо больше.

Представлено в редакцию
26 сентября 1959 года.

Лаборатория биохимии Агрономического института им. д-ра Петру Гроза—Клуж.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. BODEA, E. NICOARĂ, V. TĂMAŞ, Liebigs Ann. Chem., **627**, 237 (1959).
2. P. KARRER, E. ENTSCHEL, Helv. chim. Acta, **41**, 402 (1958).
3. L. WALLCAVE, L. ZECHMEISTER, J. Am. chem. Soc., **75**, 4495 (1953).
4. F. J. PETRACEK, L. ZECHMEISTER, J. Am. chem. Soc., **78**, 3188 (1956).

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

PRINTED IN RUMANIA

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CHIMIE

J. HEYROVSKI, J. KŮTA, **Tratat de polarografie** (Traité de polarographie), 327 p., 14,10 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI, I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 93 p., 3,65 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 339 p., 16 lei.

T. NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances minérales), 220 p. + 3 pl., 13,90 lei.

PHYSIQUE

ZOLTÁN GÁBOS, **Bazele fizicii moderne. Termodinamica fenomenologică** (Les fondements de la physique moderne. Thermodynamique phénoménologique), 319 p., 13,10 lei.

EDMOND NICOLAU, **Propagarea undelor electromagnetice, vol. I. Proprietățile generale ale undelor electromagnetice** (Propagation des ondes électromagnétiques. Ier vol. Propriétés générales des ondes électromagnétiques), 372 p., 13 lei.

FRÉDÉRIC JOLIOT-CURIE, **Opere alese** (Œuvres choisies), 320 p. + 4 pl., 27,40 lei.

LUIGI DOBRESCU, **Tehnica reactoarelor nucleare** (Technique des réacteurs nucléaires), 549 p. + 9 pl., 28,40 lei.